

Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie
Abteilung Bodenphysik
Universität Bayreuth

**Freisetzung und Transport von
polyzyklischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen aus / in
kontaminiertem Bodenmaterial:**

Säulenversuche und Lysimeterstudie

Diplomarbeit
im Studiengang Geoökologie

vorgelegt von
Florian Storck

Bayreuth, Februar 2004

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	vii
Abbildungsverzeichnis	viii
1 Zusammenfassung	1
2 Einleitung	3
3 Stand der Forschung	5
3.1 PAK - Eigenschaften und toxikologische Bedeutung	5
3.2 Herkunft und Immission von PAK	6
3.3 Transport von PAK	7
3.3.1 Lösung	7
3.3.2 Träger/Co-Transport	8
3.3.3 Retardation	9
3.3.4 Retention und Festlegung	10
3.3.5 Emission aus kontaminierten Böden	11
3.4 Säulenexperimente	12
3.4.1 Experimentdesign	12
3.4.2 Identifizierung ratenlimitierter Stofffreisetzung	13
3.4.3 Quellstärke	14
3.5 Lysimeter	14
4 Hypothesen	17
4.1 Identifizierung ratenlimitierter Freisetzung - 1. Hypothese	17
4.2 Einfluß der Temperatur - 2. Hypothese	17
4.3 Einfluß der Ionenstärke - 3. Hypothese	18
4.4 Lysimeter - 4. Hypothese	18
5 Material und Methoden	19
5.1 Untersuchtes Bodenmaterial	19
5.2 Perkolutionslösungen	20
5.3 Laborsäulenanlage	22
5.3.1 Aufbau	22
5.3.2 Einbau	23
5.3.3 Experimentablauf	26

5.4	Lysimeter	30
5.4.1	Aufbau	30
5.4.2	Berechner	31
5.4.3	Feststoffaustrag	34
5.5	PAK-Analytik	34
5.5.1	PAK-Extraktion aus wässrigen Proben	34
5.5.2	Lysimeterproben: Filterextraktion und Reinigung	39
5.5.3	GC-MS	40
5.5.4	GC-MS Datenaufbereitung	46
5.6	Weitere Messungen	47
5.7	Chemikalien	48
6	Ergebnisse und Diskussion	50
6.1	Analytik	50
6.1.1	Retentionszeiten der PAK	50
6.1.2	Blindwerte, Nachweis- und Bestimmungsgrenze	50
6.1.3	Unterschiede der Aufreinigungsverfahren	51
6.1.4	Test der Verluste beim Einengen	53
6.1.5	Test von Aufbau und online-Extraktion	53
6.1.6	Magnetrührer und Kreislaufgefäß	55
6.1.7	Wiederfindung bei verschiedenen Matrices	55
6.1.8	Parallelbestimmung PAK-Gehalt einer Lysimeterprobe	55
6.2	Analytik - Diskussion	55
6.2.1	Erhöhte Blindwerte durch Zigarettenrauch	57
6.2.2	Vergleich der Aufarbeitungsmethoden	57
6.2.3	Hohe Wiederfindung	57
6.3	Ergebnisse der Säulenversuche	59
6.3.1	Darstellung der Ergebnisse	59
6.3.2	Chlorid, pH, elektrische Leitfähigkeit: Offline Messungen	59
6.3.3	Chloriddurchbruch	61
6.3.4	Absorptionsmessungen und DOC	61
6.3.5	3-Ring-PAK: ACE, ACY, ANT, FLU, PHE	62
6.3.6	4-Ring-PAK: BaANT, FLA, PYR	62
6.3.7	5+6-Ring-PAK: BaPYR, BbjkFLA, BghiPER	72
6.4	Säulenexperimente - Diskussion	72
6.4.1	Chlorid	73
6.4.2	Fließgeschwindigkeit	73
6.4.3	Kreislaufphase für einheitliche Experimentstartbedingungen	73
6.4.4	Flußunterbrechung - 1. Hypothese	73
6.4.5	Temperatureinfluß - 2. Hypothese	74
6.4.6	Ionenstärke - 3. Hypothese	74
6.4.7	PAK - Austrag	76
6.5	Ergebnisse der Lysimeterstudie	76
6.5.1	Ölaustrag	76
6.5.2	Chloriddurchbruch	77
6.5.3	PAK- und Stoffaustrag des Lysimeters	77
6.6	Lysimeter - Diskussion	78
6.6.1	Verbesserungsmöglichkeiten	78

6.6.2	Berechner	81
6.6.3	Ölaustrag	81
6.6.4	PAK- und Stoffaustrag - 4. Hypothese	82
Literaturverzeichnis		83
Danksagung		87

Abkürzungsverzeichnis

ACE	Acenaphthen
ACY	Acenaphthylen
ADE	Advektions-Dispersions-Gleichung
Alox	Aluminiumoxid
ANT	Anthracen
BaANT	Benzo(a)anthracen
BaANT-D12	Benzo[a]anthracen D12
BaPYR	Benzo(a)pyren
BbFLA	Benzo(b)fluoranthen
BePYR	Benzo(e)pyren
BG	Bestimmungsgrenze
BghiPER	Benzo(g,h,i)perylene
BITOEK	Bayreuther Institut für terrestrische Ökosystemforschung
BkFLA	Benzo(k)fluoranthen
C ₁₈	Octadecylsilikat, Adsorbens
c _{sp}	Konzentration in der Probe
CRY	Chrysen
DBahANT	Dibenz(a,h)anthracen
DBK	Durchbruchskurve
DOC	Dissolved Organic Carbon, gelöster organischer Kohlenstoff
DOC	Dissolved Organic Carbon
EPA	Environmental Protection Agency
Exp1	Säulenexperiment mit geringerer Fließgeschwindigkeit
Exp2	Säulenexperiment mit höherer Fließgeschwindigkeit

F_{Ip}	gemessene Fläche IS im Probenvial
F_{Is}	Gemessene Fläche IS im Standardvial
F_{Sp}	gemessene Fläche PAK im Probenvial
F_{Ss}	Gemessene Fläche PAK im Standardvial
F_{Wp}	Gemessene Fläche W im Probenvial
F_{Ws}	Gemessene Fläche W im Standardvial
FLA	Fluoranthen
FLU	Fluoren
G_{Sp}	Gehalt in der Probe
GC-MS	Gaschromatographen-Massenspektrometer
GOK	Geländeoberkante
INDPYR	Indeno(1,2,3)pyren
IS	Interner Standard, BaANT-D12
KOC	Verteilungsgleichgewicht zwischen sorbierten und gelösten Anteilen einer Substanz im Boden, normiert auf organischen Kohlenstoff
KOW	n-Octanol/Wasser-Verteilungsgleichgewicht
LC-MS	Flüssigchromatographie-Massenspektrometer, Liquid-Chromatography-MS
m_p	verarbeitete Probenmasse
m_{Ip}	Masse IS im Probenvial
m_{Is}	Masse IS im Standardvial
m_{Sp}	Masse PAK im Probenvial bei Messung
m_{Sp}	Masse PAK im Probenvial bei Messung
m_{Ss}	Masse PAK im Standardvial
m_{St}	Masse PAK in der ursprünglichen Probe
m_{Wp}	Masse W im Probenvial
m_{Wp}	Nach Aufarbeitung im Probenvial gemessene Masse W
m_{Ws}	Masse W im Standardvial
m_{Wu}	Vor Aufarbeitung zu Probe zugegebene Masse W
NAP	Naphthalin
NAPL	nichtwässrige flüssige Phase(n)

PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PER	Perylen
PHE	Phenanthren
PTFE	Polytrifluorethylen
PV	Porenvolumen
PYR	Pyren
R	Retardationskoeffizient $[-]$
R_S	Responsefaktor zwischen PAK und IS
R_W	Responsefaktor zwischen W und IS
SPE	Solid Phase Extraction, Festphasenextraktion
TUM	Technische Universität München
UBT	Universität Bayreuth
V	Volumen
V_p	verarbeitetes Probevolumen
VE	vollentsalztes Wasser
W	Wiederfindungsstandard, PAK-Surrogate Cocktail
WF	Wiederfindung

Tabellenverzeichnis

3.1	Abkürzungen der 16 PAK nach EPA sowie Benzo(j)fluoranthren, Perylen und Benzo(e)anthracen	5
5.1	Anteil der Korngrößen am Material für Säulenexperimente bei Naßsiebung; es handelt sich nach KA4 [Ad-Hoc-Arbeitsgruppe Boden der Geologischen Landesämter und der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe der Bundesrepublik Deutschland, 1996] um einen sandig-lehmigen Schluff . .	20
5.2	Kenngrößen der luftgetrockneten Feinerde (< 2 mm) des Säulenmaterials. Substanz- und Trockenraumdichte wurden nach Versuchsende für den Lysimeterinhalt bestimmt	20
5.3	PAK-Gehalte des Bodenmaterials, ermittelt im Rahmen unseres Projektes [2002, <i>unv.</i>]	21
5.4	Niederschlagszusammensetzung des Jahres 2001 für den Standort Coulissenhieb im Fichtelgebirge, Daten aus einer im Druck befindlichen Monographie von Matzner [2003]	21
5.5	Kenngrößen der Säulenfüllung in Exp1 und Exp2	26
5.6	Definition für die Skala der Niederschlagsstärke [Wetterbeobachtungsdienst zit. in Baumgartner und Liebscher, 1990, S.254]	32
5.7	Niederschlagsdauer, -intensität und -höhe sowie Zusammensetzung der Perkolationslösung bei den Beregnungsexperimenten mit Datum. VE: Vollentsalztes Wasser	33
5.8	WF für PAK bei Filtration durch Glasfaserfilter [Pfeifer, 2001]	39
5.9	PAK und zugehörige deuterierte PAK des Wiederfindungsstandards	42
5.10	Temperaturprogramm für MS Voyager	45
5.11	Massenfenster für PAK-Messung mit MS Voyager	46
5.12	Bezugsquellen und Gehalte der Standards	48
5.13	Zusammensetzung Wiederfindungsstandard Surrogate-Cocktail (Cambridge Isotope Laboratories), Fehler ± 10 %	48
5.14	Zwischenverdünnungen der Standards, der Fehler beträgt etwa 1 %	48
6.1	Gemittelte Retentionszeiten der PAK, für NAP und NAP-D8 nur ungefähre Werte	51
6.2	Bestimmungsgrenzen für die betrachteten PAK (Werte als Signalfäche) . .	52
6.3	PAK im Rauch einer Zigarette, Auswahl aus Daten von Li et al. [2003] . . .	57

Abbildungsverzeichnis

3.1	Eigenschaften einiger PAK [Daten in einer Zusammenstellung von Hartmann, 1993, S.13]	6
3.2	Verringerung des Flusses an Lysimeterwänden durch Anbringung von Blechen. Aus Corwin [2000]	15
5.1	Aufbau des zerlegbaren Säulenfußes; der Säulenkopf ist baugleich. Abbildung aus Totsche [1998]	24
5.2	Aufbau der Säulenanlage mit Fraktionssammler und Durchflußmeßzellen für Chlorid, Temperatur und elektrische Leitfähigkeit	25
5.3	Test der Bodensäulenanlage	25
5.4	Ablauf Exp1 (oben) und Exp2 (unten): Nach der Kreislaufphase beginnt die Beprobung; dargestellt sind Temperaturverlauf und durch die Säule geflossenes Volumen (als kumuliertes PV) sowie Art der Perkolutionslösung	27
5.5	Kreislauf in der Anfangsphase von Exp1 und Exp2	29
5.6	Aufbau des Lysimeters und eingebaute Sensoren	30
5.7	Niederschlagshöhe als Funktion der Niederschlagsdauer mit der Überschreitungshäufigkeit n für die Station Kassel-Wetterwarte [Kumm 1980, zit. in Baumgartner und Liebscher, 1990, S.256], eingezeichnet die zur Berechnung des Lysimeters gewählten Kombinationen.	33
5.8	Fließschema der PAK-Analytik für Lysimeterproben und Laborsäulen- eluate	35
5.9	Baker Vakuumextraktionssystem mit angesetztem Glasrohr	36
5.10	Online-Extraktion	37
5.11	Temperaturverlauf der GC-Säule zur PAK-Messung	45
6.1	Blindwerte: Konzentrationen im Vial bei Messung	52
6.2	Vergleich der Wiederfindung (geteilte Lysimeterwasserprobe) bei aufgereinigten und ungereinigten Proben sowie bei Millipore-Wasser	53
6.3	Wiederfindung bei Einengen von mit Wiederfindungsstandard versetztem Lösemittel am Rotationsverdampfer	54
6.4	Anstieg der Wiederfindung bei Test des Aufbaus von Probe 198-202	54
6.5	Wiederfindung bei Extraktion des in der Kreislaufphase verwendeten Magnetrührstabes und Glasgefäßes	55
6.6	Mittlere Wiederfindung bei verschiedenen Matrices	56
6.7	PAK-Gehalte einer ungefilterten Lysimeterprobe bei verschiedenen Aufreinigungsmethoden	56
6.8	Vergleich der Spektren von Zigarettenrauch nach Li et al. [2003] und des Blindwertes SWW 197, alle normiert auf PHE	58
6.9	Verlauf von Chloridkonzentration, pH und elektrischer Leitfähigkeit in Exp1 und Exp2	60

6.10	Chloriddurchbrüche in Exp1 und Exp2	62
6.11	DOC und Absorptionsmessungen in Exp1 und Exp2	63
6.12	Konzentration der 3-Ring-PAK PHE, FLU, ANT in den Säulenexperimenten	64
6.13	Konzentration von ACE, ACY sowie der Summe der 3-Ring-PAK in den Säulenexperimenten	65
6.14	Quellstärke der 3-Ring-PAK PHE, FLU, ANT in den Säulenexperimenten .	66
6.15	Quellstärke von ACE, ACY sowie der Summe der 3-Ring-PAK in den Säulenexperimenten	67
6.16	Konzentration der 4-Ring-PAK in den Säulenexperimenten	68
6.17	Quellstärke der 4-Ring-PAK in den Säulenexperimenten	69
6.18	Konzentration der 5+6-Ring-PAK in den Säulenexperimenten	70
6.19	Quellstärke der 5+6-Ring-PAK in den Säulenexperimenten	71
6.20	Quellstärke der 5+6-Ring-PAK	72
6.21	Temperaturverlauf im 1. Säulenexperiment	75
6.22	Kolloidaustrag bei Perkolation mit Millipore in Exp2	75
6.23	Dreistündige Mittelwerte der Temperatur im Lysimeter in 10 und 35 cm Tiefe sowie PAK-Gehalte im Filterkuchen	77
6.24	Vergleich von In- und Output des Lysimeters (ohne Berücksichtigung der Leckage) sowie Trockenrückstand und PAK-Gehalte im Filterkuchen	78
6.25	PAK-Konzentration im filtrierten Lysimeterwasser und Gehalt im Filterkuchen für BaANT und ACY	79
6.26	DOC-Gehalt und Absorption des Lysimeterwassers	80
6.27	pH und elektrische Leitfähigkeit des Lysimeterwassers	81

Kapitel 1

Zusammenfassung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) stellen ein besonderes Risiko für Mensch und Umwelt dar. Auf zahlreichen Flächen, vor allem ehemaligen Industriestandorten wie Gas- und Teerwerken, finden sich mit PAK kontaminierte Böden. Mit Hilfe von Säulen- und Lysimeterversuchen wird in dieser Arbeit der Einfluß der Temperatur sowie Fließgeschwindigkeit und Ionenstärke der Perkolutionslösung auf die Freisetzung und den Transport von PAK unter wassergesättigten Bedingungen untersucht. Untersuchungsmaterial ist ein sandig-lehmiger Schluff, der mit Mineralöl und PAK belastet ist.

In ihrem grundsätzlichen Aufbau entsprechen die Säulenversuche den Anforderungen der Vornorm prEN 14405 [CEN, 2002] und den Entwürfen DIN V 19736:2001-11 [DIN, 2001] sowie ISO/TC190WG6 [ISO, 2001]. Säulenexperimente wurden bei 15 und 25 °C mit zwei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten und Flußunterbrechungen zur Identifizierung ratenlimierter Freisetzung durchgeführt. Um den Einfluß der Ionenstärke zu prüfen, wurde mit NaClO₄-Lösung (0,02 mol l⁻¹, stellvertretend für eine Bodenlösung) und entsalztem Wasser (nach den Vorschriften der Normenentwürfe bzw. stellvertretend für Regenwasser) perkoliert.

Die Lysimeterstudie stand unter natürlichem Temperaturregime des Versuchsortes Bayreuth. Von sonstigen atmosphärischen Einflüssen abgeschirmt wurde das Lysimeter mit den gleichen Perkolutionslösungen, die für die Säulenversuche Verwendung fanden, künstlich beregnet.

Als Bedeutsam für PAK-Transport und -Freisetzung erwies sich die Temperaturerhöhung um 10 °C : Bei hohen Fließgeschwindigkeiten stiegen die Konzentration im Eluat und die Quellstärke toxischer und cancerogener PAK um bis zu 500 % an. Damit erweist sich die in den Normentwürfen festgelegte Temperaturspanne für Säulenexperimente als zu weit. Noch weit stärker wirkt sich der Wechsel der Perkolutionslösungen aus. Perkolation mit entsalztem Wasser führte bei hohen Fließgeschwindigkeiten, wie sie etwa bei Starkregenereignissen zu erwarten sind, zu einem Anstieg der Kolloidfreesetzung und der Eluatkonzentration und Quellstärke aller betrachteten PAK. Hervorzuheben ist hier die Zunahme von cancerogenem und für Wasserorganismen hochtoxischem BaPYR und Bbjk-FLA um den Faktor 400 bei hoher Fließgeschwindigkeit. Generell scheint sich mit höherer Fließgeschwindigkeit auch die Quellstärke zu erhöhen. Ergebnisse des Lysimeterversuches und der Säulenexperimente sprechen dafür, daß sich unter den gewählten Experimentbedingungen der PAK-Austrag fast ausschließlich auf Kolloide bzw. Partikel größer 0,7 µm

Durchmesser beschränkt und DOC als Lösungsvermittler eine geringe Rolle spielt. Ratenlimitierte Freisetzung konnte in den Säulenexperimenten für DOC, nicht jedoch für PAK nachgewiesen werden. Eine Kreislaufphase nach der Packung der Säulen, in der das Eluat der Säulen erneut als Perkolutionslösung dient, scheint nützlich, um die Parameter des Säuleneeluates vor Beginn der eigentlichen Säulenversuche trotz unterschiedlicher Packung auf ein einheitliches Niveau zu bringen.

Kapitel 2

Einleitung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) stellen ein besonderes Risiko für Mensch und Umwelt dar. Auf zahlreichen Flächen, vor allem ehemaligen Industriestandorten wie Gas- und Teerwerken, finden sich mit PAK kontaminierte Böden. Eine Beurteilung der von Altlasten ausgehenden Risiken für das Grundwasser schreibt die BBodSchV [1999] (BBodSchG [1998]) vor. Der Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) hat die Erarbeitung wissenschaftlicher Grundlagen und die Ausarbeitung eines konsensfähigen Verfahrensvorschlages für die quantifizierende Prognose und Beurteilung der Stoffeinträge ins Grundwasser zum Ziel. Parallel zu diesem Forschungsprojekt werden bereits Vornormen zur Standardisierung von Säulenexperimenten erarbeitet. Im Anhang der BBodSchV sind Säulen- und Lysimeterexperimente als mögliche Verfahren zur Abschätzung der Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser genannt.

Teilprojekt 02WP0118 - Optimierung von Durchflussverfahren zur Quellstärkeermittlung kontaminierter natürlicher und anthropo-technogener Schüttgüter

Im Rahmen dieses Teilprojektes des BMBF-Förderschwerpunktes sollen in der Abteilung Bodenphysik, Universität Bayreuth (UBT), unter Leitung von Prof. Dr. B. Huwe und PD Dr. K. U. Totsche, Lehrstuhl für Bodenkunde der TU München (TUM), Durchflußverfahren (Säulenexperimente) zur Quellstärkeermittlung kontaminierter natürlicher und anthropo-technogener Schüttgüter (Altlastenaushub, Abbruchmaterial) optimiert und standardisiert werden. Die Quellstärke ist die unter definierten Bedingungen freigesetzte Schadstofffracht normiert auf die Masse des freisetzenden Materials. Eine Validierung der Stoffausträge auf der Feldebene soll bei der Identifizierung der Verfahren helfen, die bei minimal erforderlichem experimentellem Aufwand die bestmögliche Vorhersagekraft für die Quellstärke besitzen. Gewünschtes Resultat ist ein standardisierbares Testsystem zur Beurteilung des Emissionsrisikos von „Abfällen zur Verwertung“, das als Bewertungsgrundlage im Rahmen der Sickerwasserprognose eingesetzt werden kann.

Beitrag dieser Diplomarbeit zu den Forschungsprojekten

Mit meiner Diplomarbeit will ich einen Beitrag zur Verfahrensentwicklung im Bereich Quellstärkeermittlung aus Laborbodensäulen unter wassergesättigten Bedingungen leisten und einen Vergleich mit Feldbedingungen (Lysimeter) anstellen. Gegenstand dieser Arbeit

ist die Untersuchung des Verhaltens polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in kontaminierten und gestörten Bodenproben, die unter definierten Bedingungen von wässrigen Lösungen durchströmt werden. Das in dieser Arbeit gewählte Experimentdesign ist mit den Vorgaben der Vornormen bzw. Entwürfe DIN V 19736:2001-11 [DIN, 2001] sowie ISO/TC190WG6 [ISO, 2001] und prEN14405 [CEN, 2002] grundsätzlich vergleichbar. Bei der Prozeßidentifikation geht es aber weit über die Möglichkeiten des in den Vornormen vorgeschlagenen Aufbaus hinaus: Mit Hilfe einer Laborsäulenanlage können Fließrate und Zusammensetzung der Perkolutionslösung sowie die Temperatur bei Säulenexperimenten variiert und zugleich einige Parameter des Eluates (Chloridgehalt, elektrische Leitfähigkeit) aufgezeichnet werden. Mein Ziel ist die Identifikation von Parametern, die Transport und Freisetzung der PAK steuern sowie die kritische Untersuchung einzelner Aspekte der Normenentwürfe. Um die Ergebnisse der Laborexperimente besser beurteilen zu können, habe ich ähnliche Versuche im größeren Maßstab mit einem Lysimeter durchgeführt.

Kapitel 3

Stand der Forschung

3.1 PAK - Eigenschaften und toxikologische Bedeutung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind aus kondensierten Benzolringen aufgebaute Aromaten. Aus der Stoffklasse der PAK hat die US-Umweltbehörde EPA eine Liste (Tab. 3.1) von 16 PAK zusammengestellt (EPA-PAK). Diese repräsentieren das weite Spektrum der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffklasse (Abb. 3.1).

Tabelle 3.1: Abkürzungen der 16 PAK nach EPA sowie Benzo(j)fluoranthren, Perylen und Benzo(e)anthracen

Substanz	Abkürzung
Naphthalin	NAP
Acenaphthylen	ACY
Acenaphthen	ACE
Fluoren	FLU
Phenanthren	PHE
Anthracen	ANT
Fluoranthren	FLA
Pyren	PYR
Benzo(a)anthracen	BaANT
Chrysen	CRY
Benzo(b)fluoranthren	BbFLA
Benzo(k)fluoranthren	BkFLA
Benzo(a)pyren	BaPYR
Indeno-1,2,3-(c,d)-pyren	INDPYR
Dibenzo(a,h)anthracen	DBahANT
Benzo(g,h,i)perylene	BghiPER
Benzo(j)fluoranthren	BjFLA
Benzo(e)pyren	BePYR
Perylene	PER

Gemeinsam ist allen PAK ihre Lipophilie. Deshalb assoziieren sie bevorzugt mit organischen Substanzen. Bedingt durch ihre hohe Molekülmasse sind sie relativ schwerflüchtig. Abhängig von ihrer Struktur und der Zahl der Benzolringe sind sie meist toxisch und/oder

cancerogen. Deshalb zählen PAK mit den Indikatorstoffen ANT, FLA, NAP, BaPYR, BghiPER, BkFLA und BbFLA zur Liste der prioritär gefährlichen Stoffe nach Richtlinie 2000/60/EG sowie Entscheidung 2455/2001/EG [EG, 2000, 2001], die ein besonderes Risiko für aquatische Systeme darstellen. Einen sehr umfassenden Überblick über PAK gibt Wilcke [2000].

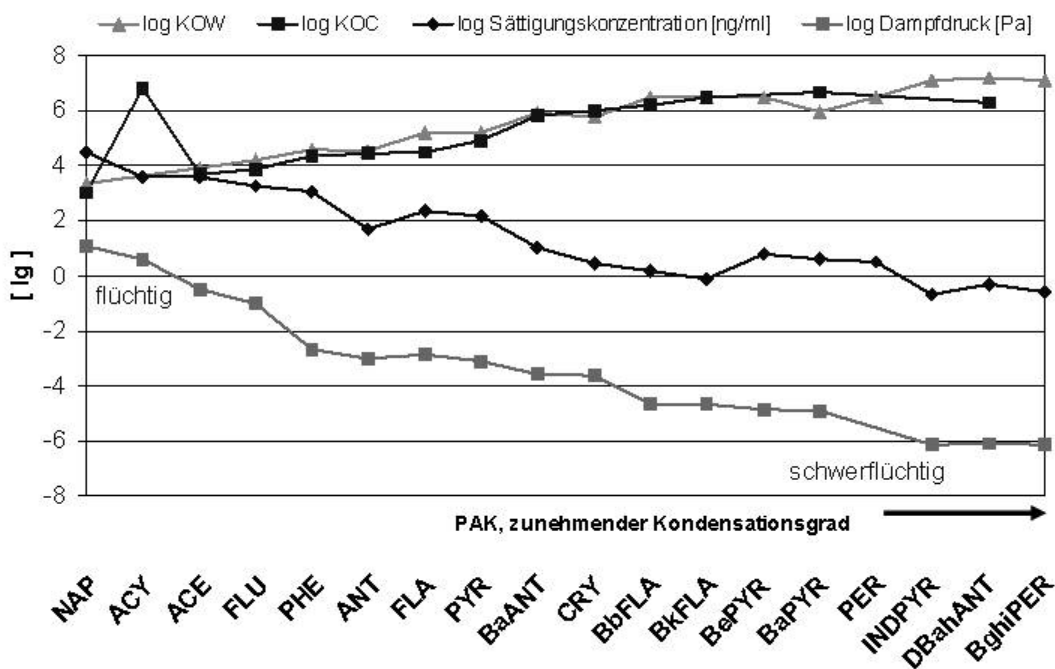


Abbildung 3.1: Eigenschaften einiger PAK [Daten in einer Zusammenstellung von Hartmann, 1993, S.13]. Mit zunehmendem Kondensationsgrad nimmt die Lipophilie zu, die Flüchtigkeit ab (KOW: n-Octanol/Wasser-Verteilungsgleichgewicht, KOC: Verteilungsgleichgewicht zwischen sorbierten und gelösten Anteilen einer Substanz im Boden, normiert auf organischen Kohlenstoff).

3.2 Herkunft und Immission von PAK

PAK sind natürlichen oder anthropogenen Ursprungs. Sie entstehen meist bei der Erhitung bzw. unvollständigen Verbrennung organischen Materials. Kohle und Erdöl sind bei ihrer Entstehung durch diagenetische Prozesse hohen Temperaturen ausgesetzt und enthalten größere Mengen PAK. Aromatische Verbindungen werden auch von Organismen synthetisiert (Terpene, Flavonoide, Carotinoide), meist jedoch nicht als PAK in Reinform, sondern mit Substituenten, die etwa durch Reduktion leicht entfernt werden können. In verschiedenen Pflanzen fanden Li et al. [2000] sowie Butler et al. [1999] unter anderem Methyl-naphthalene. Rezent überwiegen die anthropogenen Quellen bei weitem [Stout et al., 2001; Wilcke, 2000].

Vor allem durch Verbrennung fossiler Brennstoffe, Vulkanausbrüche und Vegetationsbrände werden PAK freigesetzt und in der Atmosphäre verteilt [Wilcke, 2000] und sind deshalb ubiquitär. Punktuell hohe PAK-Konzentrationen finden sich zum Beispiel in Böden alter Gas- und Teerwerksstandorte, so auch in dem von mir untersuchten Bodenmaterial. Teer und darin enthalten PAK bleiben als schwerflüchtige Komponenten bei der Verkokung von Stein- bzw. Holzkohle zurück (Gas wurde früher aus Kohle gewonnen, zusätzlich fielen Ammoniak, Benzol und Cyanid bei der Gasreinigung an). Produktionsrückstände wurden in vielen Fällen durch Vergraben neben den Produktionsanlagen entsorgt oder gelangten unkontrolliert z.B. durch Versickern in den Boden. Teer wurde über Jahrzehnte als Straßendecke und Dichtmaterial im Haus- und Schiffsbau sowie zur Imprägnierung von Holz verwendet, weshalb PAK-belastete Böden und Baumaterialien keine Seltenheit sind. Das in Teer enthaltene PAK-Spektrum hängt wesentlich von den Produktionsbedingungen (Destillations- bzw. Verkokungstemperatur) ab. Deshalb wird inzwischen in Deutschland im Straßenbau Bitumen (Produktion bei ca. 400 °C) eingesetzt, das deutlich geringere PAK-Gehalte aufweist als Teer [Grüssing, 2003].

3.3 Transport von PAK

Für den chemisch-physikalischen Stofftransport in Böden benötigt man fließfähige Medien (Fluide). Hierfür gibt es im wesentlichen vier Möglichkeiten. Zunächst kommt als Fluid der Stoff selbst in Betracht, was für PAK unter in natürlichen Böden herrschenden Bedingungen auszuschließen ist (die Schmelzpunkte der von mir betrachteten PAK liegen über 80 °C). Zweitens: Wenn eine Substanz einen genügend hohen Dampfdruck besitzt und nicht alle Poren wassergesättigt sind, kann eine Verlagerung in der Gasphase erfolgen. Drittens: Liegt eine wässrige Phase in den Poren vor (gesättigt oder ungesättigt), kann der Stoff vom Wasser gelöst und verlagert oder als Partikel bzw. Kolloid transportiert werden. Zusätzlich können weitere Stoffe in kolloidaler, partikulärer oder gelöster Form als Trägersubstanzen dienen und den Transport erleichtern (Co-Transport). Die vierte Möglichkeit ist die Lösung von PAK in nichtwässrigen Fluiden (z.B. Teeröl, Benzin). Da ich nur unter wassergesättigten Bedingungen arbeite, werde ich nicht auf den Gastransport und das Fließen von nichtwässrigen Phasen eingehen.

3.3.1 Lösung

Der einfachste Fall ist die direkte Lösung von PAK. PAK besitzen sehr unterschiedliche Wasserlöslichkeiten (Abb.3.1). Für niedermolekulare PAK ist die Löslichkeit um einige Größenordnungen höher als für höhermolekulare. Die Sättigungskonzentrationen sind temperaturabhängig. Die Anwesenheit von Ionen kann die Wasserlöslichkeit organischer Moleküle erhöhen (einsalzend) oder vermindern (aussalzend). Nach Vogt [1983] spielen Perchlorationen sowie Iodid und Thiocyanid (SCN^-) eine Rolle als einsalzende Ionen: Eine wässrige Perchloratlösung hat einen höheren Gehalt freier Hydroxylgruppen als reines Wasser, organische Moleküle werden besser gelöst. Aussalzend wirken u.a. Tartrat, Citrat, Acetat und Sulfat.

Im Gleichgewicht von einer wässrigen Lösung mit einer zweiten, nicht mit Wasser mischbaren organischen Phase, die mehrere Stoffe enthält, gilt das Raoult'sche Gesetz für die Verteilung der Stoffe zwischen den Phasen. Die Konzentration eines Stoffes in der wässrigen Phase ist von seinem Stoffmengenanteil in der nichtwässrigen Phase und seiner Wasserlöslichkeit abhängig, sofern beide Phasen ideales Verhalten zeigen. Das Gesetz läßt sich auch auf Gleichgewichte von Wasser mit Festphasen übertragen. Ideales Verhalten zeigen vor allem Phasen und Stoffe, die sich in ihrer chemischen Struktur ähneln.

Raoult'sches Gesetz für Gleichgewicht zwischen wässriger Lösung und Flüssigkeit:

$$C_{eq,i} = X_i S_{l,i} \quad (3.1)$$

$C_{eq,i}$: Gleichgewichtskonzentration des Stoffes i in der wässrigen Phase

X_i : Stoffmengenanteil von i in der organischen Phase

$S_{l,i}$: Wasserlöslichkeit von flüssigem i (temperaturabhängig)

Für ein Gleichgewicht zwischen Feststoff und wässriger Phase gilt:

$$C_{eq,i} = X_i S_{e,i} \frac{f_i^l}{f_i^s} \quad (3.2)$$

$S_{e,i}$: Wasserlöslichkeit von festem i (temperaturabhängig)

$\frac{f_i^l}{f_i^s}$: Verhältnis der Fugazitäten von flüssigem, unterkühltem i zu festem i bei gegebenem Druck und Temperatur

Mahjoub et al. [2000] ermittelten in Batch-Experimenten (Wasser über Teeröl) Gleichgewichtskonzentrationen für PHE und NAP, wobei sehr kleine Effekte bei Änderung des pH auftraten (wahrscheinlich, weil PAK unpolaren Charakter haben). Deutliche Auswirkungen zeigten sich dagegen bei Veränderung der Ionenstärke durch Zusatz von KCl (1 g l^{-1}): Die Gleichgewichtskonzentration von NAP in der wässrigen Phase halbierte sich nahezu, PHE verringerte sich um etwa 25 %. Bei Zunahme der Temperatur stiegen die Gleichgewichtskonzentrationen von NAP und PHE deutlich an (25 bis 50 %, je nach Stoff und Temperaturbereich). Zugabe von NAP in die Lösung brachte keine Erhöhung der NAP-Konzentration, vielmehr eine Abnahme der PHE-Konzentration, was aufgrund des Raoult'schen Gesetzes zu erwarten ist.

3.3.2 Träger/Co-Transport

Kolloide

Kolloide sind beim Transport von PAK als Träger von Bedeutung. Villholth [1999] fand für Grundwasser eines kontaminierten Standortes, daß PAK vor allem an die Partikelfraktion $> 100 \text{ nm}$ sorbieren. In einem Überblick über den Kolloidtransport geben McGeachan und Lewis [2002] die Obergrenze des Durchmessers von Kolloiden, die für den Schadstofftransport relevant sind, mit $1 - 10 \text{ }\mu\text{m}$ an, je nach Autor finden sich unterschiedliche Definitionen. Nach Mosley et al. [2003] ragt die elektrische Doppelschicht von mit Eisen beschichteten Tonpartikeln, die zusätzlich mit NOM (Natural Organic Matter, hier im Prinzip der Teil des DOC, der auf Partikeln sorbiert vorliegt) beladen sind, bei hohem pH oder niedriger

Ionenstärke weit über die Oberfläche der Partikel hinaus und sorgt für Abstoßung (Kolloide bleiben suspendiert, Transport möglich). Bei niedrigem pH oder hoher Ionenstärke liegt die Grenze der elektrischen Doppelschicht innerhalb des NOM-Belages auf den Tonpartikeln, es erfolgt Koagulation. Auch Gernerding und Kaplan [2001] fanden Belege für Kolloidflockung bei hoher Ionenstärke in einem natürlichen Sediment und Bunn et al. [2002] erzielten eine Kolloidmobilisierung in einem Sedimentkörper durch Erhöhung des pH-Wertes (NaOH-Zugabe).

DOC

In Böden beziehungsweise im Bodenwasser liegt organische Substanz in vielfältigen Formen vor: Kolloidal, als makroskopische Partikel oder gelöst. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff einer 0,45 μm -filtrierten wässrigen Probe wird als gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) bezeichnet. Gelöst heißt hier nur, daß die Fraktion nach der Filterung noch im Filtrat auffindbar ist, jedoch nicht gelöst im chemischen Sinne. In zahlreichen Studien wurde die Rolle des DOC als Schadstoffträger bzw. Lösungsvermittler für hydrophobe Schadstoffe herausgestellt [z.B. Maxin, 1992; Maxin und Kögel-Knabner, 1995]. Totsche [1995] zeigte anhand von PYR und ANT, daß sowohl Co-Transport (erhöhte Mobilität der Schadstoffe durch DOC) als auch Co-Sorption (geringere Mobilität) in Betracht kommen. Fließregime und Eigenschaften der Schadstoffe des durchströmten Mediums können hierfür eine Rolle spielen.

Nach einem Modell von Lee und Kuo [1999] beeinflussen Faktoren wie pH, Ionenstärke, Zusammensetzung und Konzentration des DOC das Verteilungsgleichgewicht K_P von hydrophoben organischen Schadstoffen (hydrophobic organic pollutant, HOP) zwischen Wasser (inklusive der an DOC-gebundenen HOP, im Zähler) und Partikeln (im Nenner): Mit zunehmender Konzentration des DOC erhöht sich K_P bis zu einem Maximum, bei weiterer Erhöhung der DOC-Konzentration verringert sich K_P wieder.

Lee et al. [2003] untersuchten den Effekt der Zugabe verschiedener Salze in unterschiedlichen Konzentrationen auf den Verteilungskoeffizienten K_{LHA} zwischen freiem PHE bzw. PYR und Huminsäure (Leonardite Humic Acid, LHA) stellvertretend für DOC. Der Einfluß der Kationen auf K_{LHA} steigt mit zunehmender Ladungsdichte der Kationen, Anionen spielen demgegenüber eine geringe Rolle. Bei sehr geringen Ionenstärken nimmt K_{LHA} mit zunehmender Ionenstärke zunächst ab, dann wieder zu. Bei Ionenstärken größer als ca. 0,015 mol l⁻¹ (KCl) bzw. größer als 0,005 mol l⁻¹ (MgCl₂) ändert sich der Verteilungskoeffizient mit zunehmender Ionenstärke nur noch wenig, die Konzentration der nicht mit LHA assoziiert im Wasser vorliegenden PAK liegt etwas höher als ohne Salzzugabe. Entsprechend seiner Bedeutung für den Stofftransport fordern prEN14405 und ISO/TC190/WG6 [CEN, 2002; ISO, 2001] bei Säulenexperimenten die Bestimmung der DOC-Konzentration im Eluat.

3.3.3 Retardation

Bei Durchströmung einer Fließstrecke kann eine vom Wasser transportierte Substanz retardiert werden. Das bedeutet, daß durch Wechselwirkungen mit dem durchströmten Material die Verlagerung der Substanz gegenüber dem transportierenden Medium Wasser verzögert wird. Diese Verzögerung kann ihre Ursache in Adsorption und folgender Desorption haben, aber auch darin, daß die Wasserlöslichkeit eines Salzes überschritten wird und Fällung erfolgt. Erst bei sinkender Konzentration im Zustrom erfolgt dann Rücklösung bzw. Desorp-

tion. Möglich ist auch der Austausch von Ionen. Retardation kann auch auftreten, wenn ein Teil des Porenraumes nicht oder mit sehr geringer Geschwindigkeit vom transportierenden Medium durchströmt wird (2-Regionen-System). Die Substanz diffundiert dann zunächst in den nicht am direkten Transport beteiligten Porenraum. Damit verringert sich ihre Konzentration im Abstrom des Gesamtporenraumes. Erst bei Absinken ihrer Konzentration im vollständig am Transport beteiligten Porenraum (z.B. durch ausbleibende Nachlieferung im Zustrom) diffundiert sie langsam aus dem nicht am direkten Transport beteiligten Porenraum in die am Transport beteiligten Poren, die Konzentration im Abstrom verringert sich langsamer als durch das Ausbleiben der Nachlieferung im Zustrom zu erwarten wäre. Wenn vom Transportmedium Wasser zwar alle Poren durchströmt werden, aber zu transportierende Stoffe z.B. durch Anionenausschluß oder Filterwirkung kleiner Poren nicht in alle Poren gelangen können und sich der Transport auf die größeren Poren konzentriert, wird der Stofftransport relativ zum Transportmedium Wasser sogar beschleunigt (negative Retardation). Durch Filterung verstopfende Poren können zunächst zu positiver Retardation führen (die verstopfenden Stoffe fehlen im Abstrom), kurz darauf zu negativer Retardation (der Transport erfolgt nur noch in größeren Poren).

3.3.4 Retention und Festlegung

Fällung

Bei Überschreiten der Sättigungskonzentration z.B. durch Temperaturänderung oder Hinzutreten aussalzender Ionen sowie Änderung des pH-Wertes können PAK aus dem Wasser ausgefällt werden. Möglich ist auch eine Fällung zusammen mit Trägersubstanzen.

Sorption

Der einfachste Fall, den ich nicht weiter behandeln werde, ist die schnelle Einstellung eines Verteilungsgleichgewichtes (entspricht einer linearen Sorptionsisotherme). Zu den Mechanismen der Sorptionsprozesse gibt es unterschiedliche Modelle. Je nach Autor überwiegt die Ansicht, daß es sich eher um Oberflächenadsorption und diffusionskontrollierten langsamen Transport ins Molekül- bzw. Aggregatinnere oder um ein reines Verteilungsgleichgewicht und Festlegung durch kovalente Bindungen handelt. Zur Sorption hydrophober Umweltchemikalien gibt Marschner [1999] einen umfassenden Überblick: Insgesamt ist wohl eine Reihe von hydrophoben Wechselwirkungen und Diffusionsprozessen für das Phänomen der Sorption verantwortlich. Der Sorptionsprozeß läuft in 2 Phasen ab, zunächst sehr schnell (innerhalb von Minuten bis Tagen), dann nur noch sehr langsam.

Sorptionsprozesse können ratenlimitiert sein: Kann pro Zeiteinheit nur eine bestimmte Menge einer Substanz an einer Oberfläche sorbiert werden oder z.B. durch sterische Behinderung nur langsam ins Innere des Sorbens diffundieren, verbleibt bei höheren Geschwindigkeiten des vorbeiströmenden Mediums eine höhere Konzentration der Substanz im Fluid als bei niedrigeren Geschwindigkeiten. Gleichgewichtszustände zeichnen sich demgegenüber dadurch aus, daß sich eine Konzentration im Wasser einstellt, die unabhängig von der Geschwindigkeit des vorbeiströmenden Mediums, aber abhängig von der Konzentration des Stoffes in bzw. auf der immobilen Festphase ist. Schließlich kann die Kapazität einer Phase erschöpft sein: Sei es, daß im Fluid die höchstmögliche Konzentration (Sättigungskonzentration und/oder Belegung aller Träger) erreicht ist, sei es, daß die Oberfläche der immobilen Phase komplett belegt ist und keine weitere Sorption zuläßt. Für alle Pro-

zesse gilt, daß zwar einige Voraussetzungen für ihren Ablauf erfüllt sein können, aber ihr Ablauf kinetisch gehemmt sein kann.

Für die Desorption von BaPYR von verschiedenen Bodenhorizonten ermittelte Raber [1996] in Schüttelversuchen schnelle Freisetzungsisothermen: 90 % der Gleichgewichtskonzentration wurden nach wenigen Stunden erreicht, die Gleichgewichtskonzentration stellte sich nach einem Tag ein (wobei Gleichgewicht hier bedeuten kann, daß nur noch eine sehr kleine Rate desorbiert). In diesem Fall ist die Freisetzung ratenlimitiert.

Wie viele andere Stoffe adsorbieren PAK auf Oberflächen von Oxiden und Tonmineralen oder an organischer Substanz. Leichtle [1997] fand für Quarzsand, Goethit-beschichteten Quarzsand und Montmorillonit vollkommen reversible, nichtlineare Sorptionsisothermen von ANT und PYR sowie Hinweise auf reversible Sorption für PER. In Böden reichern sich PAK in der Schluff- und Tonfraktion an, außerdem bedingt durch ihre Affinität zu organischer Substanz in Bodenhorizonten mit hohem Gehalt an organischem Kohlenstoff (C_{org}) [Wilcke, 2000].

3.3.5 Emission aus kontaminierten Böden

Da es sehr viele mit PAK kontaminierte Flächen und Materialien gibt, stellt sich die Frage, ob die Schadstoffe fest an das Bodenmaterial gebunden sind oder ob und unter welchen Bedingungen sie verlagert werden können. Strömt Wasser durch einen PAK-belasteten Boden (z.B. Niederschlag), kann es zur Emission von PAK durch Lösung, Desorption, Ionentausch und Co-Transport kommen. PAK-haltiges Sickerwasser kann vom Ort der Freisetzung durch unterliegende Bodenschichten transportiert werden und ins Grundwasser gelangen. Dieser Weg wird in der BBodSchV [1999] auch als „Wirkungspfad Boden-Grundwasser“ bezeichnet. Zur Beurteilung einer Gefährdung des Grundwassers durch Altlasten ist es nötig, das Ausmaß der Emission von PAK zu kennen. Bei genauer Kenntnis des Freisetzungsprozesses läßt sich ein Quellterm q angeben, der die volumenbezogene Emissionsrate von PAK enthält. Der Quellterm kann sich aus Funktionen für einzelne Prozesse (Desorption, Lösung etc.) zusammensetzen und läßt sich statt auf Volumen auch auf die Trockenmasse beziehen, die Dimension von q ist dann $[M M^{-1} T^{-1}]$. Bei Einbeziehung biologischer Prozesse oder chemischer Reaktionen kann in den Quellterm auch eine Produktionsrate einfließen. Die im Quellterm zusammengefaßten Prozesse können von Faktoren wie Temperatur (z.B. Sorptionsisothermen), Druck, Ionenstärke (Lösung), dem Wassergehalt und der Zeit (bei Ratenlimitierung) abhängig sein. Auf Grundlage der Advektions-Dispersions-Gleichung (ADE, Gl.3.3, aus Holzbecher [1996]) läßt sich theoretisch der Transport modellieren und zu erwartende Konzentrationen an beliebigen Orten berechnen.

$$R \varphi S \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla D \nabla c - v \nabla c + q \quad (3.3)$$

R : Retardationskoeffizient [-]; φ : Porosität [-]; S : Sättigungsgrad [-], bei Sättigung ist $S = 1$; c : Konzentration im Fluid $[M M^{-1}]$; t : Zeit $[T]$; D : Dispersionstensor $[L^2 T^{-1}]$; v : Porenwassergeschwindigkeit $[L T^{-1}]$; q : Quellterm $[M M^{-1} T^{-1}]$

Zur Untersuchung der Freisetzung kamen bisher überwiegend Schüttelversuche (Batch-Experimente) zum Einsatz, die lediglich die Ermittlung einer Gleichgewichtskonzentration bzw. eines Verteilungskoeffizienten von Schadstoffen zwischen Boden und Wasser unter

stationären Bedingungen und der zugehörigen Kinetik zum Ziel haben. Unter Feldbedingungen sind die so ermittelten Werte wenig aussagekräftig, da viele weitere Faktoren wie Co-Transport, unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten oder gar ungesättigte Fließzustände unberücksichtigt bleiben. Zur Identifikation von Parametern, die die Schadstoffverlagerung steuern, sind sie erkennbar ungeeignet [Totsche, 1998].

3.4 Säulenexperimente

3.4.1 Experimentdesign

Eine Möglichkeit zur Untersuchung des Freisetzungsprozesses besteht in der Simulation natürlicher Transportprozesse in Säulenexperimenten, wie sie in den Vornormen bzw. Entwürfen DIN V 19736 [DIN, 2001] sowie ISO/TC190WG6 [ISO, 2001] und prEN14405 [CEN, 2002] europaweit einheitlich vorgeschrieben werden sollen: Hierzu wird in einen Zylinder aus inertem Material (z.B. Plexiglas für Schwermetalle, Edelstahl für PAK) eine (gestörte) Probe eingebaut. Eine Sandschicht schließt den Zylinder nach oben und unten ab und verhindert Partikelaustrag. Der Einbau von Material in die Säule soll unter definierter Verdichtung erfolgen. Mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe wird die Säule entgegen der Schwerkraft von einer wässrigen Lösung durchströmt. Die Normen prEN14405 [CEN, 2002] und ISO/TC190WG6 [ISO, 2001] schlagen eine lineare Fließgeschwindigkeit von $15 \pm 2 \text{ cm d}^{-1}$ durch die leere Säule vor, unabhängig von tatsächlichem Porenvolumen (PV) und eingebautem Material. Die Versuche sollen bei $20 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ unter gesättigten Bedingungen ablaufen, als Perkulationslösung ist entsalztes Wasser mit einer Leitfähigkeit $\leq 0,1 \text{ mS m}^{-1}$ vorgeschrieben. Ergebnis des Säulenversuches ist die Konzentration des Eluates nach einer bestimmten Perkulationszeit (5-10 PV, s.u.) bzw. nach Rückgang der Eluattrübe (Messung der Streulichtintensität bei Absorption von Licht der Wellenlänge 860 nm) auf Werte, „wie sie im Bodenwasser vorherrschen“ (nach DIN V 19736 [DIN, 2001]). ISO/TC190WG6 [ISO, 2001] sieht die Beprobung von sieben Fraktionen vor, wobei mit der siebten Fraktion das zehnfache Verhältnis von Volumen des Eluates $[l]$ zu durchströmter Masse $[kg]$ erreicht wird (flüssig/fest-Verhältnis).

Totsche [1998] empfiehlt für Säulenversuche die Aufnahme von Durchbruchkurven (DBK). In DBK wird die Effluentkonzentration (meist normiert auf eine Referenzkonzentration, z.B. die Konzentration in der Einflußlösung) gegen die Zeit oder das geflossene Volumen aufgetragen. Die Zeit läßt sich in der dimensionslosen Einheit des durch das poröse Medium geflossenen Volumens normiert auf das Porenvolumen (PV) des durchströmten Systemes ausdrücken (Gl.3.4).

$$t_{pv} = \frac{r \ t}{PV} = \frac{v \ t \ A}{PV} \quad (3.4)$$

- t_{pv} : Dimensionslose Zeit geflossener Porenvolumen $[-]$
 r : Fließrate der Einflußlösung $[L^3 \ T^{-1}]$
 t : Zeit $[T]$
 v : Fließgeschwindigkeit (Abstandsgeschwindigkeit) im System $[L \ T^{-1}]$
 A : Durchflossener Querschnitt des Systems $[L^2]$

Um für Säulenexperimente zeitlich hochaufgelöste Durchbruchkurven (DBK) aufnehmen zu können und den Experimentablauf zu variieren, schlägt Totsche [1998] folgenden Aufbau vor: Ein Fraktionssammler fängt das Säuleneluat auf. Pumpe und Fraktionssammler werden über eine Steuereinheit von einem Computer gesteuert, der gleichzeitig Meßdaten aufzeichnen kann. Innerhalb eines Experimentes lassen sich zum Beispiel die Zusammensetzung der Perkolutionslösung, Temperatur oder Fließgeschwindigkeit ändern. Als besonders vielversprechend zur Abschätzung des immobilen bzw. an Wechselwirkungen unbeteiligten Porenwasseranteils beschreibt Totsche [1998] geschlossene Kreislaufexperimente. Bei derartigen geschlossenen Systemen ist eine zerstörungsfreie und den Experimentablauf nicht beeinflussende online-Analytik erforderlich. Studien zum PAK-Transport mit geschlossenen Kreislaufexperimenten sind wegen der Anforderungen an die Analytik nur schwer durchführbar.

3.4.2 Identifizierung ratenlimitierter Stofffreisetzung

Wichtig für alle Wechselwirkungen zwischen mobiler (Wasser) und mobiler Phase (Boden) ist die Aufenthaltsdauer oder Verweilzeit des Wassers. Chemische Reaktionen und Prozesse wie Diffusion oder Sorption sind zeitabhängig. Ist die Verweilzeit des Wassers kürzer als die Reaktionszeit, kann die Reaktion bzw. der Prozeß nicht vollständig ablaufen, es kann sich kein Gleichgewicht einstellen. Das Verhältnis von Reaktionszeitskala zu Transportzeitskala kann durch die von [Michalak und Kitanidis 2000, zit. in Wehrer und Totsche, 2003] eingeführte Damköhlerzahl beschrieben werden. Nach Wehrer und Totsche [2003] kann sie als Maß zur Optimierung von Säulenversuchen dienen.

$$Da = \frac{L R k}{v} \quad (3.5)$$

- Da:* Damköhlerzahl [–]
L: Säulenlänge [L]
R: Retardationskoeffizient [–]
k: Ratenparameter der Reaktion [T^{-1}]
v: Fließgeschwindigkeit (Abstandsgeschwindigkeit) im System [$L T^{-1}$]

Brusseau et al. [1997] zeigten, daß Flußunterbrechungen zur Identifizierung von Ratenlimitierung bei der Stofffreisetzung beitragen können. Anhand numerischer Simulationen schlagen Wehrer und Totsche [2003] folgendes Experimentdesign zur Detektion von ratenlimitierter Freisetzung vor: Säulenexperimente mit mindestens 2 Parallelversuchen, wobei sich die Fließgeschwindigkeiten um den Faktor zehn unterscheiden sollen. Zudem sollte pro Fließgeschwindigkeit mindestens eine Flußunterbrechung erfolgen, sowie Messung der Effluentkonzentrationen direkt vor und nach der Flußunterbrechung. Bei ratenlimitierter Desorption von der Säulenfüllung sind nach einer Flußunterbrechung höhere Effluentkonzentrationen als vor der Flußunterbrechung zu erwarten, der Unterschied ist bei hohen Fließgeschwindigkeiten größer. Um Verfälschung der DBK durch Diffusion zu vermeiden, darf die Fließgeschwindigkeit nicht zu gering sein und die Flußunterbrechung nicht zu lange dauern. Möglich ist eine Vortäuschung ratenlimitierter Freisetzung durch Vorhandensein nicht am Transport beteiligter Regionen des Porenraumes (immobiles Wasser, 2-Regionen-System). Durch Aufnahme von DBK eines konservativen Tracers im Säulenversuch mit

Flußunterbrechung kann ein Vorhandensein von immobilem Wasser nachgewiesen werden. Konservative, d.h. nichtreaktive Tracer sind Stoffe, die nicht mit der Festphase wechselwirken.

3.4.3 Quellstärke

Ein Maß für die Freisetzung von PAK ist die Quellstärke. Die Quellstärke unterscheidet nicht zwischen einzelnen Prozessen oder Mechanismen der Freisetzung, sie faßt vielmehr alle möglichen Arten der Freisetzung zusammen. Die Definition des Begriffes Quellstärke ist trotz des aktuellen Förderschwerpunktes „Sickerwasserprognose“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) noch unscharf. Das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen und Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen [2003] belegen die Quellstärke in einer Vollzugshilfe zur Gefährdungsabschätzung Boden-Grundwasser gleichzeitig mit folgenden Begriffen: Freisetzungsrates und mobiler Schadstoffanteil. Inhaltlich soll in beiden Fällen eine Quantifizierung der Stofffreisetzung in Relation zur betrachteten Bodenmasse erfolgen. Die maximale Freisetzungsrates im Falle ratenlimitierter Freisetzung ist nach Definition der DIN V 19736:2001-11 die Stoffmasse im Eluat bezogen auf die Trockenmasse des durchströmten Bodens multipliziert mit der Flußrate, was der Fracht geteilt durch die Trockenmasse entspricht und damit dem über die betrachtete Zeitspanne gemittelten massebezogenen Quellterm der ADE plus Advektion und Dispersion. Diese Freisetzungsrates möchte ich als Quellstärke bezeichnen. Ist der Verteilungsprozeß nicht ratenlimitiert, sieht die DIN V die Bestimmung einer Gleichgewichtskonzentration vor. Gleichgewichtskonzentration und Freisetzungsrates gelten nur für das betrachtete Material und die gewählten Versuchsbedingungen und fassen alle in der Säule ablaufenden Prozesse zusammen.

3.5 Lysimeter

Lysimeter sind Behälter, die mit Bodenmaterial befüllt werden und zur Untersuchung von Stoffflüssen unter Freilandbedingungen dienen. Ihr oberer Rand hat direkten Kontakt mit der Atmosphäre, der untere Rand kann auf 2 Arten gestaltet werden: Entweder durch freie Drainage unter Atmosphärendruck (nach Flury et al. [1999] die einfachste und gebräuchlichste Methode) oder durch Anlegen eines Unterdruckes. Der Wasserhaushalt eines Lysimeters wird meist durch Messen des Ausflusses am unteren Rand und Ermittlung des Wassergehaltes (als Wägelysimeter oder durch Meßgeräte wie TDR-Sonden (Time Domain Reflectometry), Gipsblöcke etc.) im Lysimeter sowie Niederschlagsmessung bestimmt. Lysimeter werden in allen Größen gebaut: Von einigen 100 m³ [Korsaeth et al., 2003] bis zu Dimensionen von 1 m³ und weniger [Caron et al., 1999]. Mit abnehmender Größe nimmt das Verhältnis von Lysimeteroberfläche zu Inhalt zu und damit auch daraus resultierende Probleme wie präferentieller Fluß entlang der Lysimeterwände (sidewall flow). Corwin [2000] diskutiert mögliche Lösungen dieses Problems durch Anbringen von Blechen, die senkrecht von der Lysimeterwand abstehen und ins Lysimeterinnere hineinragen (Abb.3.2). Als Material für Lysimeter zur Untersuchung von Schadstoffauswaschung findet häufig Edelstahl Verwendung, Koskinen et al. [1999] zeigten die Eignung von PVC bei Lysimeterversuchen mit Pestiziden. Beim Vergleich der Übereinstimmung von Lysimeterversuchen mit Feldbedingungen lassen sich keine eindeutigen Aussagen treffen [Corwin, 2000].

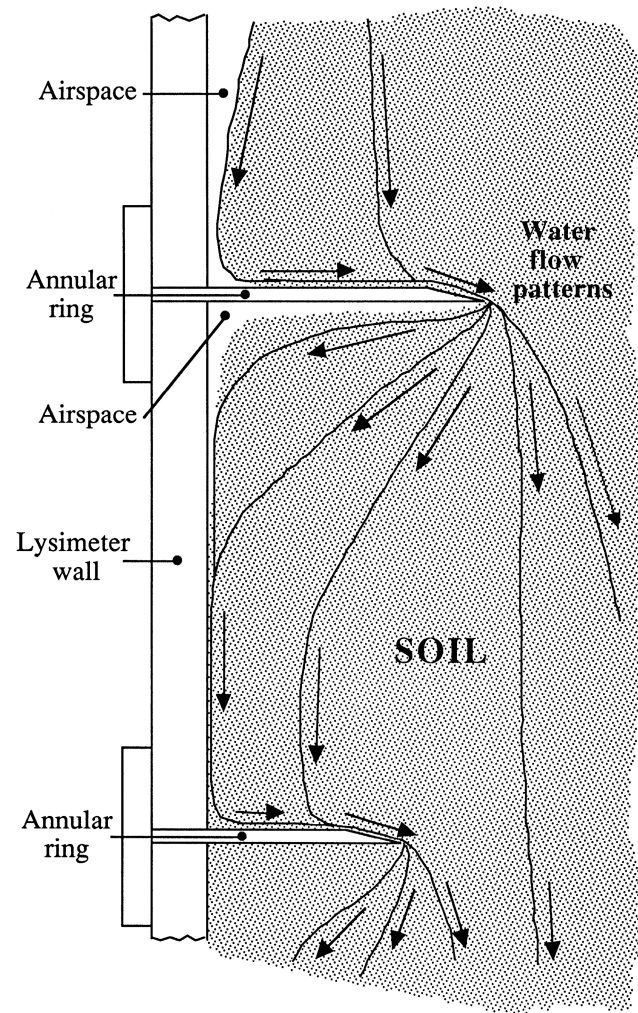


Abbildung 3.2: Verringerung des Flusses an Lysimeterwänden durch Anbringung von Blechen. Aus Corwin [2000]

Kapitel 4

Hypothesen

Mit Hilfe von Säulenexperimenten, die im wesentlichen den Vornormen unter Berücksichtigung der von Totsche [1998] vorgeschlagenen Verbesserungen entsprechen (s. 3.4.1), möchte ich die folgenden Hypothesen testen:

4.1 Identifizierung ratenlimitierter Freisetzung - 1. Hypothese

Das von Wehrer und Totsche [2003] vorgeschlagene Experimentdesign möchte ich im praktischen Experiment überprüfen. Es ist geeignet, um ratenlimitierte Freisetzung von PAK zu identifizieren. Eine derartige ratenlimitierte Freisetzung von PAK resultiert wahrscheinlich aus Diffusions- und Sorptionsprozessen, auf einen konkreten Einzelmechanismus kann mit dem Experimentdesign von Wehrer und Totsche [2003] nicht geschlossen werden.

4.2 Einfluß der Temperatur - 2. Hypothese

Beteiligt am Transport und der Freisetzung von PAK ist eine Vielzahl thermodynamischer Prozesse, die mit ganz unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen können. Wechselwirkungen von PAK, Wasser und Bodenpartikeln wie Diffusion, Sorption und Verteilungsgleichgewichte werden von der Temperatur beeinflusst (s. 3.3). So konnten Bamford et al. [1999] für einige PAK die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten durch Modellierung der Entropie und Enthalpie des Phasenüberganges mit dem van't Hoff'schen Gesetz ermitteln. Temperaturerhöhungen verstärken die molekulare Bewegung und erhöhen damit die Teilchenenergie, die Diffusion wird beschleunigt, außerdem werden endotherme Reaktionen begünstigt. Mit steigender Temperatur nimmt zudem die Oberflächenspannung von Wasser ab. Der Übertritt von an die Festphase sorbierten Substanzen ins Wasser an der Grenzfläche Wasser/Festphase wird erleichtert. Ich erwarte deshalb, daß auch die Freisetzung von PAK mit steigender Temperatur zunimmt. Konkret überprüfen möchte ich im Experiment den Temperaturbereich zwischen 15 und 25 °C. Diese Spanne wird in den Vornormen für die Durchführung von Säulenexperimenten genannt und erscheint mir als zu weit.

4.3 Einfluß der Ionenstärke - 3. Hypothese

Art und Zusammensetzung der Perkolationslösung beeinflussen Transport und Freisetzung von PAK aus Bodenmaterial. Eine Erhöhung der Ionenstärke führt zur Flockung von Kolloiden und damit geringerem Co-Transport (s. 3.3.2) sowie zu einer Abnahme der Gleichgewichtskonzentration von PAK in Wasser (s. 3.3.1). Raber [1996] konnte zeigen, daß die Desorption von BaPYR bei Erhöhung der Ionenstärke stark abnimmt (besonders im Bereich 0,1 bis 5 mM KCl bzw. CaCl_2 auf etwa ein Sechstel). Ich erwarte daher bei Erhöhung der Ionenstärke einen deutlichen Rückgang der Freisetzung im Säulenexperiment. Besonders interessant scheint mir hier der Unterschied zwischen den Bedingungen, die in den Vornormen (entsalztes Wasser) genannt werden zu Feldbedingungen (Bodenlösung). Da sich die Ionenstärke für komplexe Lösungen nicht exakt berechnen läßt, werde ich als stellvertretendes Maß, das bei Dominanz bestimmter Ionenspezies in proportionalem Zusammenhang mit der Ionenstärke steht, die elektrische Leitfähigkeit betrachten. Im allgemeinen Fall ist die elektrische Leitfähigkeit ein „unspezifisches Maß für die Gesamtionenkonzentration“ [Peiffer und Pecher, 1997].

4.4 Lysimeter - 4. Hypothese

Prinzipiell sollten bei Lysimetern die gleichen Gesetze gelten wie im Säulenexperiment. Während im Säulenexperiment stationäre und gesättigte Fließbedingungen sowie die Temperatur vorgegeben werden, sind im Lysimeterversuch die zeitliche und räumliche Variabilität des Wassergehaltes (und damit die Wasserleitfähigkeit und die Fließgeschwindigkeit) sowie die Temperatur durch atmosphärische Randbedingungen bedingt. Ich gehe davon aus, daß Art, Intensität und Dauer des Niederschlages den PAK- und Kolloidaustrag beeinflussen.

Kapitel 5

Material und Methoden

Zunächst beschreibe ich als Grundlage der Säulenversuche und der Lysimeterstudie das untersuchte Bodenmaterial. In weiteren Abschnitten werde ich auf die verwendeten Perkolationslösungen eingehen und Säulen- und Lysimeterexperimente vorstellen. Einen eigenen Abschnitt widme ich der sehr aufwendigen PAK-Analytik mit Hilfe der Festphasenextraktion und Messung am GC-MS. Schließlich folgt eine kurze Beschreibung weiterer von mir eingesetzter Analyseverfahren und Chemikalien.

5.1 Untersuchtes Bodenmaterial

Bei dem untersuchten Bodenmaterial, einem sandig-lehmigen Schluff (Tab. 5.1), handelt es sich um Altlastenaushub eines Unterbodenhorizontes von einem ehemaligen Teerwerksstandort in Rositz (Thüringen). Da das Material von einer Halde zur Zwischenlagerung stammt, ist seine genaue Historie nicht nachvollziehbar. In einer Untersuchung über präferentiellen Fluß und Alterung nichtwässriger flüssiger Phasen (NAPL) in der ungesättigten Bodenzone eines Altlastenstandortes charakterisieren Totsche et al. [2003] den Herkunftsort des von mir verwendeten Bodenmaterials: Im Herkunftsgebiet sind Sedimente der Saale-, Elster- und Weichseleiszeit sowie der dazwischenliegenden Warmzeiten abgelagert. Loess mit Resten fluvioglazialer Sand- und Kiesablagerungen über grobkörnigen fluvialen Sedimenten der Weichseleiszeit bilden das Ausgangssubstrat der Bodenbildung. Schrägschichtung und Zwischenlagen groben Materials führen zu abrupten Texturwechseln. Durch oberflächliche Entkalkung haben sich aus Pararendzinen teils Parabraunerden gebildet, stellenweise ist der Prozeß der Bodenbildung (bzw. Versauerung und Vernäsung) bereits bis zu sekundären Pseudogleyen fortgeschritten. Auf dem Gelände wurden über 120 Jahre hinweg bis 1990 Briketts, Teer und Treibstoff produziert sowie Braunkohle verschwelt. Durch Leckagen, Vergrabung von Produktionsrückständen und vor allem die Bombardierungen des 2. Weltkrieges gelangten größere Mengen NAPL, Schadstoffe aller Art und Bauschutt in den Untergrund. Die Bodenprofile sind durch anthropogene Tätigkeit überwiegend ihrer A- und großer Teile der B-Horizonte beraubt und gestört.

In frischem Zustand enthält das von mir untersuchte Material Teerklumpen, Beton- und Ziegelbruch. Tab. 5.2 faßt einige bodenphysikalische und chemische Parameter zusammen. Der ermittelte k_f -Wert liegt mit $0,7\text{--}2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ deutlich niedriger als der in der KA4 aufgeführte Wert von $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ für sandig-lehmigen Schluff (Uls) der Lagerungsdichte 1-2. Eventuell kann die relativ niedrige Wasserleitfähigkeit durch die hohen Kohlenwasserstoffgehalte erklärt werden (s.u.). Die pH-Werte in Wasser (7,33) und CaCl_2 (7,94) deuten auf ein carbonatisches Substrat hin, was entweder durch Bildung von Lößkindl oder anthro-

pogenen Eintrag von Beton erklärt werden kann. Der Carbonatgehalt zur Bestätigung liegt bei Druck dieser Arbeit noch nicht vor, ebenso der Gesamtgehalt organischen Kohlenstoffes (beide BITOEK, Bayreuth).

Tabelle 5.1: Anteil der Korngrößen am Material für Säulenexperimente bei Naßsiebung; es handelt sich nach KA4 [Ad-Hoc-Arbeitsgruppe Boden der Geologischen Landesämter und der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe der Bundesrepublik Deutschland, 1996] um einen sandig-lehmigen Schluff

Korngröße	Anteil [%]	
T	12	12
fU	9	
mU	19	
gU	33	61
fS	6	
mS	11	
gS	10	26
U+T	71	

Tabelle 5.2: Kenngrößen der luftgetrockneten Feinerde (< 2 mm) des Säulenmaterials. Substanz- und Trockenraumdichte wurden nach Versuchsende für den Lysimeterinhalt bestimmt

Korndichte [$kg\ m^{-3}$]	Substanzdichte Pyknometer [$kg\ m^{-3}$]	Trockenraumdichte (105 °C) [$kg\ m^{-3}$]	k_f [$m\ s^{-1}$]
2,14 - 2,2 10^3	2,50 10^3	$1,72 \pm 0,07\ 10^3$	$0,7 - 2,3\ 10^{-6}$

Im Rahmen unseres Projektes wurden die PAK-Gehalte des Altlastmaterials bestimmt (Tab. 5.3), die durch unabhängige Untersuchungen (DIN ISO 13877, 1995-06) der Fa. AUA, Jena bestätigt wurden. Zusätzlich bestimmte die Fa. AUA den Kohlenwasserstoffgehalt nach DIN EN 14039, 2000-12 (Entwurf) mit 4,7 bis 32 g kg^{-1} .

5.2 Perkolationslösungen

In vielen natürlichen Systemen tritt Regenwasser als Perkolationslösung oder Ausgangsstoff dafür auf. Regenwasser ist meist ionenarm und besitzt eine geringe elektrische Leitfähigkeit und Ionenstärke. Matzner [2003] ermittelte die Niederschlagszusammensetzung für einen Standort im Fichtelgebirge; Tab. 5.4 enthält flußgewichtete Mittelwerte der Konzentrationen im Freilandniederschlag und in der Kronentraufe des Coulissenhiebs (Fichtenaltbestand) vom Lehstenbach-Einzugsgebiet des Jahres 2001.

Da in Regenwasser auch PAK enthalten sind und die Zusammensetzung schwankt, ist natürliches Regenwasser als Perkolationslösung ungeeignet. Deshalb wähle ich zum Ansatz

Tabelle 5.3: PAK-Gehalte des Bodenmaterials, ermittelt im Rahmen unseres Projektes [2002, *unv.*]

Substanz	Minimum [$mg\ kg^{-1}$]	Maximum [$mg\ kg^{-1}$]
Naphthalin	0,15	0,19
Acenaphthylen	0,07	0,11
Acenaphthen	0,05	0,27
Fluoren	0,08	0,35
Phenanthren	0,61	2,0
Anthracen	0,31	0,86
Fluoranthren	0,63	1,3
Pyren	2,1	3,6
Benzo(a)anthracen	1,3	1,7
Chrysen	1,6	2,0
Benzo(b)fluoranthren	0,97	1,6
Benzo(k)fluoranthren	0,18	0,31
Benzo(a)pyren	0,96	1,60
Indeno-1,2,3-(c,d)-pyren	0,62	1,3
Dibenzo(a,h)anthracen	0,23	0,44
Benzo(g,h,i)perylene	0,55	1,1
Gesamt	12,1	16,3

Tabelle 5.4: Niederschlagszusammensetzung des Jahres 2001 für den Standort Coulissenhieb im Fichtelgebirge, Daten aus einer im Druck befindlichen Monographie von Matzner [2003]

Substanz	Konzentration [$mg\ l^{-1}$]	
	Freilandniederschlag	Kronentraufe
H ⁺	0,017	0,029
Cl	0,469	1,240
Na	0,244	0,699
K	0,162	2,204
Ca	0,207	0,993
Mg	0,032	0,147
NH ₄ -N	0,506	1,253
NO ₃ -N	0,524	1,466
SO ₄ -S	0,408	1,431
Summe	2,569	9,462

der Perkolutionslösungen für die Laborsäulenexperimente Millipore-Wasser (Reinstwassersystem UltraClear, Fa. SG Wasseraufbereitung und Regenerierstation GmbH, Barsbüttel), für die Beregnung der Lysimeter voll entsalztes Wasser (VE). Die Zusammenmischung eines künstlichen Regenwassers nach Tab. 5.4 ist möglich. Von dieser Möglichkeit werde ich absehen und mich auf die Untersuchung grundsätzlicher Unterschiede zwischen Perkolutionslösungen hoher (s.u.) und niedriger Ionengehalte (Millipore bzw. VE) beschränken. Die Reaktion des Bodensäulen- und Lysimeterinhaltes auf Kontakt mit Wasser geringster Ionenstärke resultiert meist in hoher Kolloidfreesetzung (3.3.2). Tritt dieser Effekt bereits zu Beginn oder während der Gesamtdauer eines Experimentes auf, sind höhere PAK-Austräge als ohne Kolloidfreesetzung zu erwarten.

Bis zur Ankunft in Unterbodenhorizonten hat von oben perkolierendes Wasser durch Lösung von DOC und Ionen meist schon eine höhere Leitfähigkeit und Ionenstärke angenommen. Deshalb werde ich das Verhalten des Bodenmaterials bei Perkolation mit Lösungen höherer Ionenstärke untersuchen, was den Verhältnissen in Unterbodenhorizonten eher entspricht (Schadstoffe in zu sanierenden Böden sind oft bereits in Unterbodenhorizonte verlagert). Um die Ionenstärke zu erhöhen und den Kolloidaustrag zu minimieren, empfiehlt sich der Zusatz von nichtreaktiven Ionen zur Perkolutionslösung. Hierzu verwende ich NaClO_4 , das nach Vogt [1983] zudem als Lösungsvermittler für organische Moleküle wirkt (s. 3.3.1). Ohne umfangreiche Untersuchungen läßt sich der lösungsvermittelnde Effekt weder quantifizieren noch für andere Ionen ausschließen und wird in dieser Arbeit hingenommen. Am einfachsten könnte man den lösungsvermittelnden Effekt mit einem leichten Einfluss von DOC vergleichen, der durch die Konzentration des Perchlorates stets genau definiert (wenn auch nicht quantifizierbar) ist. Bei der von mir gewählten Konzentration von $0,02 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ in der Perkolutionslösung ist die Ionenstärke so hoch, daß Kolloide geflockt bleiben. Eine derartige Natriumperchloratlösung setze ich als Standard-perkolutionslösung für Säulen- und Lysimeterversuche ein.

NaCl ($0,02 \text{ mol l}^{-1}$) wähle ich als konservativen Tracer zur Aufnahme von Referenzdurchbruchskurven nach Weigand et al. [2001]. Vor ihrem Einsatz werden die Perkolutionslösungen auf die Temperatur der Bodensäulen gebracht, um unkontrollierte Temperatureinflüsse zu vermeiden. Im Lysimeterversuch nehmen die Lösungen schnell Lufttemperatur an, was natürlichen Niederschlägen ungefähr entspricht. Sämtlichen Lösungen setze ich pro Liter einen Milliliter AgNO_3 -Lösung ($10^{-5} \text{ mol ml}^{-1}$) gegen mikrobielle Aktivität zu, da der Einfluß von Mikroorganismen auf das Verhalten von PAK nicht Gegenstand meiner Untersuchungen ist.

5.3 Laborsäulenanlage

In diesem Abschnitt stelle ich Aufbau und Funktionsweise der Laborsäulenanlage vor, beschreibe danach den Einbau von Bodenmaterial in die Säule und abschließend den konkreten Ablauf der beiden Säulenexperimente (Exp1 und Exp2) unterteilt in eine Kreislaufphase (geschlossenes System) ohne Beprobung und eine Phase mit offenem System und online-Analytik.

5.3.1 Aufbau

Um das Verhalten poröser Medien bei Perkolation mit Lösungen definierter Zusammensetzung im gesättigten Zustand zu untersuchen, wähle ich nach Totsche [1998] folgendes

Experimentdesign, das u.a. von Weigand [2000] und Wehrer und Totsche [2003] erfolgreich eingesetzt wurde: Ein Edelstahlzylinder (V2A, Innendurchmesser 0,0954 m, Höhe 0,1488 m, Fa. EMC, Erfurt), der oben und unten mit einem massiven, mehrfach gedichteten und zerlegbaren Deckel verschlossen werden kann, bildet den Versuchsraum (Abb. 5.1). In den Deckel sind als Säulenabschluß poröse Platten aus gesintertem Edelstahl eingelegt, um Partikelaustrag zu verhindern und gleichmäßigen Kontakt zum Bodenmaterial in der Säule herzustellen (V2A, Porenweite 200 μm , Fa. EMC).

Über eine Edelstahlkapillare (V2A, 1,5 x 1/8") ist das untere Säulenende (Säulenfuß) mit einer peristaltischen Pumpe (MCP ISM 726 und Tygon R3607, Innendurchmesser 0,89 mm, Fa. Ismatec, Wertheim) verbunden, die aus einem Vorratsgefäß die Perkulationslösung liefert. Die Fließrichtung ist bewußt der Schwerkraft entgegengesetzt, um im Probenmaterial eventuell vorhandene Luft auszutragen bzw. Eintrag zu vermeiden, da sich PAK an Luft/Wasser- Grenzflächen bevorzugt aufhalten (Luft ist relativ unpolar) und vor allem durch Lufteinschlüsse die hydraulische Leitfähigkeit in Teilbereichen vermindert und das Versuchsergebnis unreproduzierbar werden könnte.

Vom oberen Säulenende (Säulenkopf) führt eine Edelstahlkapillare zum Fraktions-sammler. Beim ersten Experiment und zur Aufnahme des Chloriddurchbruches ist hier eine Durchflußmeßzelle für elektrische Leitfähigkeit, Temperatur und Chloridaktivität eingebaut (Abb. 5.2). Sämtliche Anlagenteile werden geerdet. Da die Temperatur auf physiko-chemische Reaktionen einen großen Einfluß besitzt, laufen die Experimente mit Ausnahme der Kreislaufphase von Experiment 1 im Klimaschrank (VEM 03/400, Heraeus Vötsch, Balingen) ab. Aufzeichnung von Meßwerten (per Analog-Digital-Wandler) und Steuerung des Fraktionssammlers (per Digital-Analog-Wandler) sowie der Pumpe (serielle Schnittstelle RS232) werden am PC durch das „Programm zur automatischen Steuerung von IPM-ISC Anlagen“ (Fa. EMC) koordiniert.

Test von Aufbau und Online-Extraktion

Vor Beginn der eigentlichen Laborsäulenexperimente unterziehe ich die Online-Extraktion einem Test unter realistischen Bedingungen: Die Bodensäulenanlage wird zur Gewinnung eines Blindwertes mit Millipore-Wasser gefüllt (Probe 197), in einem weiteren Test mit einer mit Wiederfindungsstandard (W) versetzten ungefilterten Lysimeterprobe (Proben 198-202). Die Fließgeschwindigkeit ist so hoch wie im ersten Säulenexperiment (Exp1), der Ausfluß erfolgt jedoch nach unten. Mit Hilfe eines Druckausgleichsbehälters und der peristaltischen Pumpe wird die Fließgeschwindigkeit konstant gehalten (Abb. 5.3). Der Säulenausfluß wird auf SPE-Kartuschen¹ aufgefangen (6 Kartuschen à 100 ml).

5.3.2 Einbau

In den zusammengebauten Säulenfuß wird eine poröse Edelstahlplatte (s. 5.3.1) eingelegt, darauf wird der Probezylinder eingesetzt. Getrocknetes und gesiebtes (<2 mm) Bodenmaterial (siehe 5.1) wird unter einigen Zentimetern Überstau entgaster Perkulationslösung löffelförmig eingebaut. Mit einem Verdichter (Aluminium, Uniwerkstatt) wird nach ca. 5 cm Füllhöhe verdichtet, was bei Überstau wenig befriedigende Ergebnisse liefert. Die Verringerung des Überstaus durch Zugabe trockenen Bodenmaterials ermöglicht schließlich eine zuverlässige Verdichtung. Vor weiterem Einbau wird die oberste trockene Materialschicht

¹Beschreibung: PAK-Analytik, 5.5

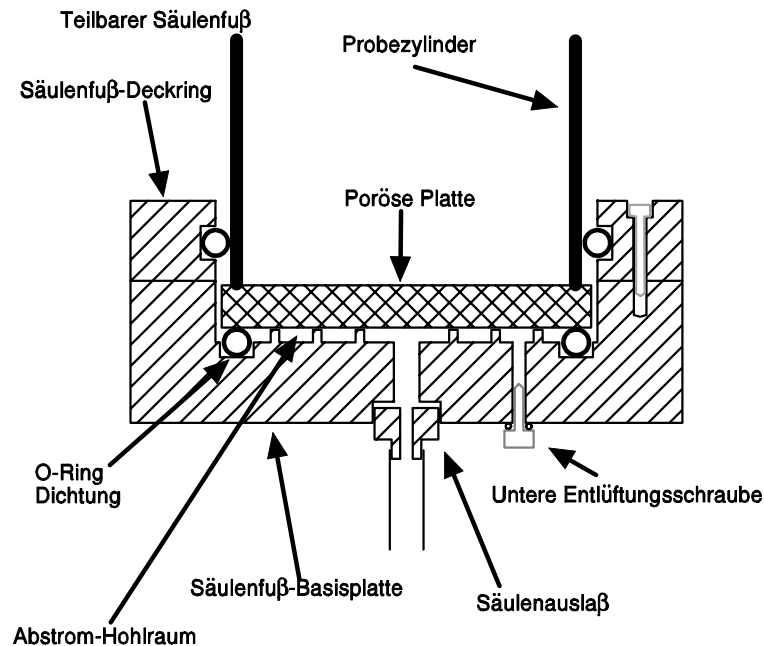


Abbildung 5.1: Aufbau des zerlegbaren Säulenfußes; der Säulenkopf ist baugleich. Abbildung aus Totsche [1998]

mit Perkulationslösung befeuchtet, mit einem Spatel durch Stechen in die Säulenfüllung das Verdichtungsergebnis kontrolliert, wiederum etwas trockenes Material aufgefüllt und verdichtet. Ab einer Füllhöhe von ca. $\frac{2}{3}$ unterbleibt das Spatelstechen, um keine präferentiellen Fließwege zu schaffen. Das oberste Drittel wird nicht mehr unter Überstau, sondern unter jeweils leichtem Anfeuchten des Materials (tropfenweise Zugabe der Perkulationslösung) befüllt und verdichtet. Da trotz Verdichtung eine Setzung des Säuleninhaltes zu erwarten ist, wird die Säule etwas über den Rand hinaus befüllt, mit einer weiteren porösen Edelstahlplatte bedeckt und der Inhalt mit dieser Platte in die Säule gedrückt. Hierbei läßt sich gut erkennen, ob der Säuleninhalt wassergesättigt ist (das Wasser quillt bei Andruck aus der porösen Platte). Die Sinterplatte wird nochmals abgehoben und eventuell vorhandene Vertiefungen in der Oberfläche des Säulenmaterials (unter Anfeuchten) verfüllt. Um Verschlammungseffekte gering zu halten wird zur endgültigen Abdeckung der Säule nach oben eine frische, saubere Sinterplatte aufgelegt und mit dem Säulenkopf fixiert.

Das Gewicht der benötigten Perkulationslösung und des eingebauten lufttrockenen Bodenmaterials werden durch Wiegen bestimmt, ebenso das Gewicht des wassergesättigten Säuleninhaltes. Daraus lassen sich die Dichte in gesättigtem Zustand und das spezifische Porenvolumen bestimmen (Tab. 5.3.2). Das Gesamtporenvolumen wird aus Substanz- und Trockenraumdicke unter Einsatz von Stechzylindern errechnet. Dies ist erst nach Been-

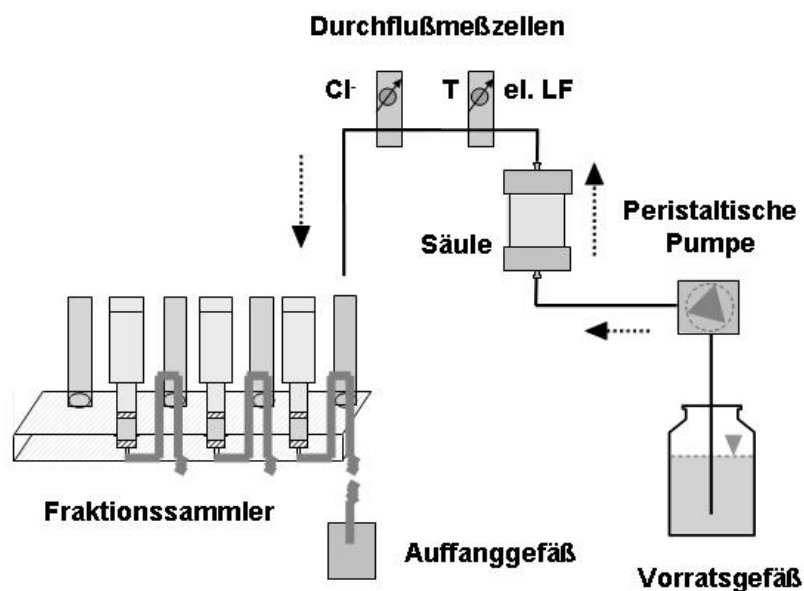


Abbildung 5.2: Aufbau der Säulenanlage mit Fraktionssammler und Durchflußmeßzellen für Chlorid, Temperatur und elektrische Leitfähigkeit

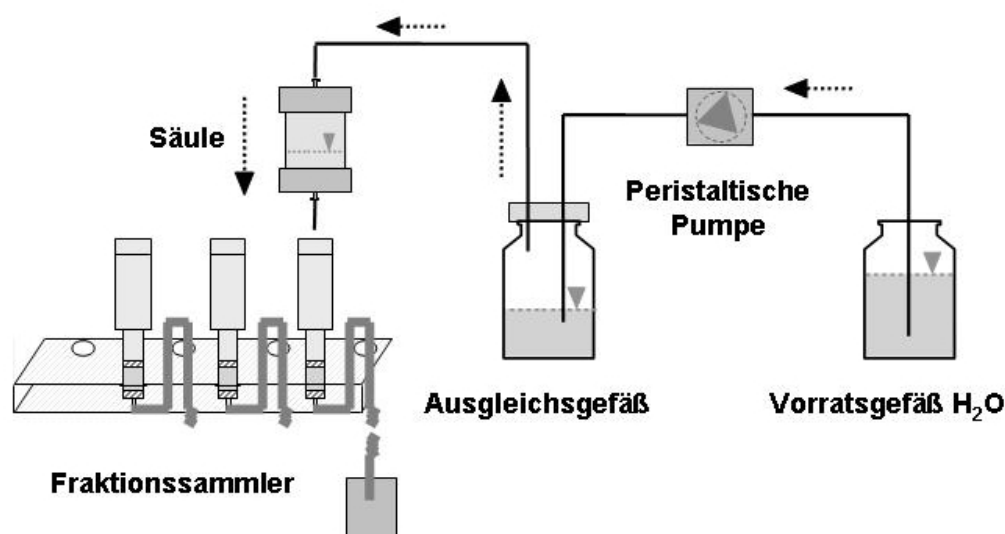


Abbildung 5.3: Test der Bodensäulenanlage. Der Säulenausfluß wird durch eine peristaltische Pumpe konstant gehalten, indem Wasser aus dem Vorratsgefäß ins Ausgleichsgefäß gepumpt wird und ein entsprechendes Luftvolumen verdrängt, das wiederum das gewünschte Volumen Millipore- bzw. Lysimeterwasser aus der Säule drückt.

digung² des Säulenversuches möglich. Als Vergleichswert kann der mit Lysimetermaterial gewonnene Wert des Porenvolumens dienen. Umgerechnet auf ein Säulenvolumen von $1,064 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ergibt sich ein PV von $3,34 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$. Zu beachten ist jedoch, daß das im Lysimeter eingebaute Material weder gesiebt noch getrocknet wurde und beim Einbau mit höherer Energie verdichtet wurde als der Säuleninhalt.

Tabelle 5.5: Kenngrößen der Säulenfüllung in Exp1 und Exp2

Experiment	$\rho_{naß}$	spezif. Poren- volumen	Poren- anteil	Substanz- dichte	eingebaute Trockenmasse
	$[kg \text{ m}^{-3}]$	$[m^3]$	$[\%]$	$[kg \text{ m}^{-3}]$	$[kg]$
1	1649	$4,56 \cdot 10^{-4}$	42,9	2136	1,298
2	1694	$4,42 \cdot 10^{-4}$	41,6	2207	1,372

5.3.3 Experimentablauf

Entsprechend meiner Hypothesen variere ich die Parameter Fließgeschwindigkeit, Temperatur und Perkulationslösung. Die genaue Abfolge der Parameterveränderungen in den Säulenexperimenten ist Abb. 5.4 zu entnehmen.

Fließgeschwindigkeit

Bei der Auswahl der Fließgeschwindigkeit schlagen die Normen prEN14405 und ISO/TC190WG6 einen Wert von $15 \pm 2 \text{ cm d}^{-1}$ (s.o.) vor, was umgerechnet auf das Säulenvolumen der von mir verwendeten Säulen sowie das tatsächliche PV des eingebauten Materials etwa $2,5 \text{ PV d}^{-1}$ entspricht. Ich wähle für das erste Experiment (Exp1) jedoch eine Geschwindigkeit von $1,45 \text{ PV d}^{-1}$, um die Geschwindigkeit noch deutlich erhöhen zu können, aber mich nicht zu weit von der Empfehlung der Normen zu entfernen.

Das zweite Experiment (Exp2) sollte ursprünglich mit fünffacher Geschwindigkeit von Exp1 laufen. Wehrer und Totsche [2003] empfehlen sogar zehnfache Unterschiede, allerdings ist bei derart hohen Geschwindigkeiten für die online-Analytik eine größere Menge SPE-Kartuschen erforderlich, als mir zur Verfügung stand (Sonderanfertigungen des Glasbläasers, Dauer mehrere Monate). Nach der Kreislaufphase von Exp2 zeigte sich, daß die Wasserleitfähigkeit der SPE-Kartuschen maximal die vierfache Geschwindigkeit von Exp1 zuläßt, was $5,93 \text{ PV d}^{-1}$ entspricht (vgl. 5.5.1). Flußunterbrechungen stellen ebenfalls eine Variation der Fließgeschwindigkeit dar. Nach Modellierung und Ergebnissen von Wehrer [2003, *unv.*] erscheinen mir Flußunterbrechungen von 88 h und 48 h als sinnvoll.

²Zur Zeit des Druckes meiner Arbeit erfolgen noch Experimente unserer Arbeitsgruppe mit meinen Säulen

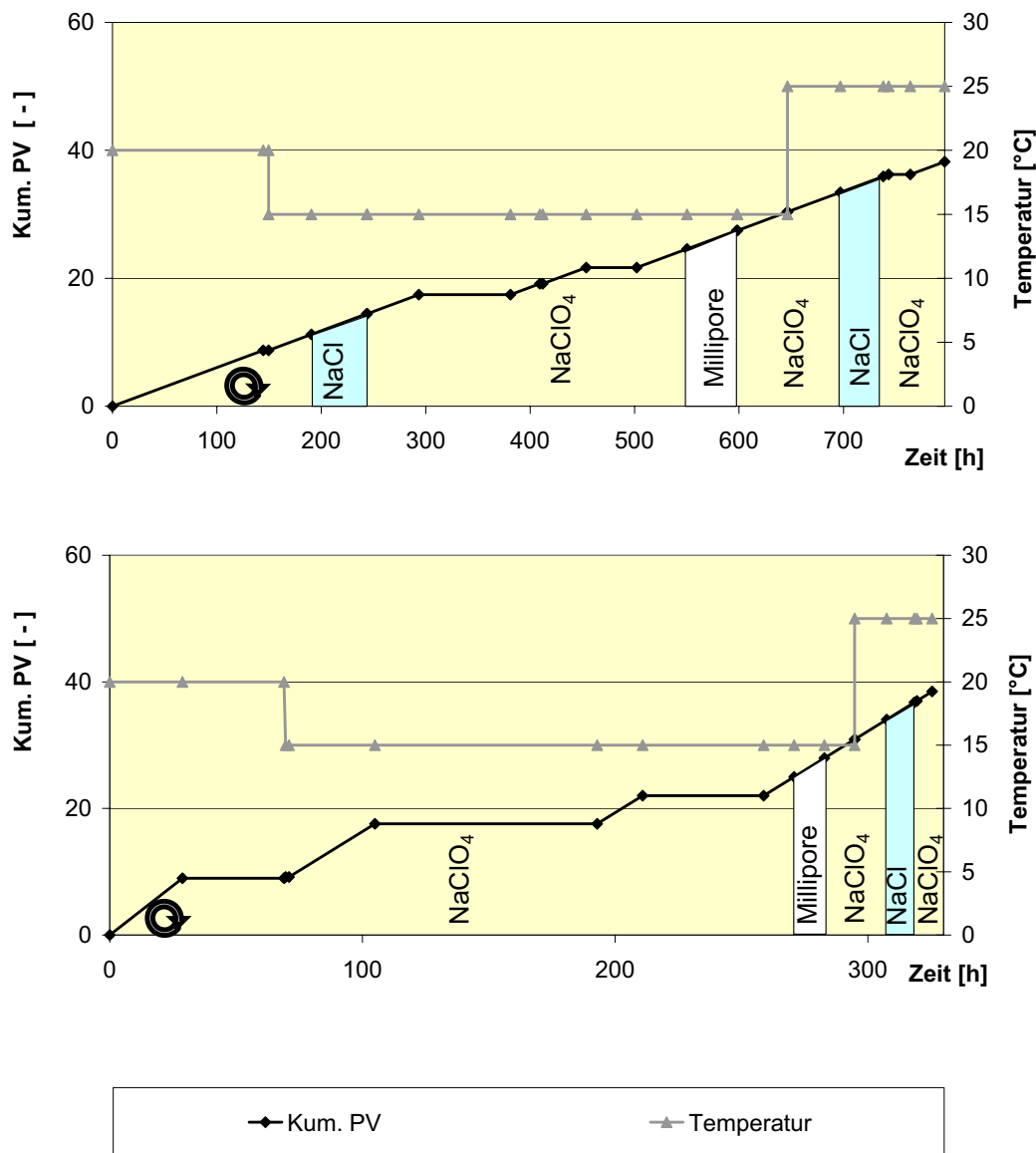


Abbildung 5.4: Ablauf Exp1 (oben) und Exp2 (unten): Nach der Kreislaufphase beginnt die Beprobung; dargestellt sind Temperaturverlauf und durch die Säule geflossenes Volumen (als kumuliertes PV) sowie Art der Perkolutionslösung. Horizontaler Verlauf des kum. PV zeigt eine Flußunterbrechung an.

Temperatur

Nach einer Kreislaufphase (s.u.) von 9 PV bei 20 °C wird die Temperatur auf 15 °C abgesenkt und später auf 25 °C erhöht, was der unteren und oberen Temperaturgrenze der Normen prEN14405 und ISO/TC190WG6 entspricht.

Perkolationslösungen

Für die anfängliche Kreislaufphase und die beiden Flußunterbrechungen verwende ich die Standardperkolationslösung (s. 5.2). Mit einem Wechsel zu Millipore (3 PV) untersuche ich den Einfluß der Ionenstärke. Vor Beendigung der Experimente erfolgt mit 0,02 molarer NaCl-Lösung die Aufnahme einer Chloriddurchbruchskurve, bei Exp1 zusätzlich nach der Kreislaufphase.

Kreislauf

Bereits mit der Probenahme und Vorbehandlung (Trocknen, Sieben) von Bodenmaterial treten massive Störungen seines ursprünglichen Zustandes auf. Gratwohl [2000] und Pfeifer [2001] schlagen deshalb eine Beprobung der Säuleneluate erst nach Perkolations einiger PV vor. Bei einem derartigen Vorgehen geht eventuell wertvolle Information verloren. Ich erprobe deshalb eine dem eigentlichen Experiment vorgeschaltete Kreislaufphase. Während der Kreislaufphase können Boden und Wasser interagieren, durch den Kreislauf werden Konzentrationsgradienten in der ganzen Säule schnell beseitigt. Zumindest schnell ablaufende Prozesse sollten sich nach der Kreislaufphase im Gleichgewicht befinden. Ich erhoffe von der Kreislaufphase die Verringerung von Einbaueffekten (bessere Reproduzierbarkeit) und die Verkürzung der Experimentdauer.

Der Säulenkopf wird mit einem Glasgefäß (100 ml-Braunglasflasche) druckdicht verbunden, das mit Perkolationslösung gefüllt ist und dessen Inhalt von einem teflonbeschichteten Magnetrührstab durchmischt wird. Aus dem Gefäß wird die Lösung wieder in den Säulenfuß gepumpt (Abb. 5.5). Durchmischung und geringes Gefäßvolumen sollen eine schnelle Homogenisierung der oberflächlichen PAK-Verteilung in der Säulenfüllung bewirken. Die Fließgeschwindigkeit während der Kreislaufphase entspricht der Fließgeschwindigkeit des zugehörigen Experimentes. Die verwendeten Schläuche sorbieren Pyren gemäß einer reproduzierbaren, nichtlinearen irreversiblen Gleichgewichtsisotherme [Totsche, 1995], die Sorption der anderen PAK ist also nicht ausgeschlossen. DOC wird dagegen nicht von den Schläuchen sorbiert. Da während des Kreislaufes nur eine homogene Verteilung erfolgen soll und die PAK wahrscheinlich im weiteren Experimentsverlauf auf der Schlauchoberfläche verbleiben, zudem die Verluste relativ klein sein dürften, wähle ich diesen einfachen Versuchsaufbau. Magnetrührstab und Glasgefäß werden nach Beendigung des Experimentes zur Abschätzung der PAK-Sorption extrahiert (nur Exp1). Das Volumen der Flüssigkeit im Glasgefäß nimmt, eventuell durch noch in den Säulen vorhandene Luft und anfängliche Leckagen, bei beiden Experimenten bis zum Kreislaufende um ca. 40 ml ab (anfangs Exp1: 90,41 ml, Exp2: 91,46 ml) und wird nach Kreislaufende per SPE analysiert. Die Tauchtiefe der Kapillare im Glasgefäß wird bei sinkendem Flüssigkeitsspiegel korrigiert, sodaß zu keinem Zeitpunkt Luft in die Säule gepumpt wird.

Extraktion von Magnetrührstab und Glasgefäß

Nach einwöchiger Trocknung von Magnetrührstab und Kreislaufgefäß durch Verdunstung (Kühlschrank) werden 6 ml Cyclohexan sowie 200 ng Wiederfindungsstandard (s. 5.7) zugefügt und bei 300 U min^{-1} 15 Minuten auf einem Magnetrührer gerührt. Zur Trocknung wird das Lösemittel über Na_2SO_4 in einen mit $100 \mu\text{l}$ Toluol versetzten Spitzkolben dekantiert. Die Extraktion wird zweimal wiederholt, das Na_2SO_4 mit 3 ml Cyclohexan+DCM

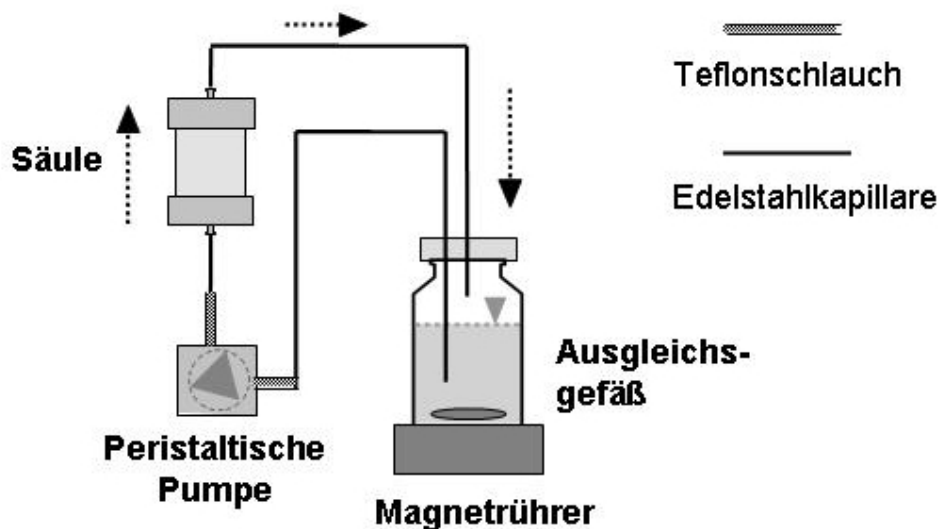


Abbildung 5.5: Kreislauf in der Anfangsphase von Exp1 und Exp2. Pfeile geben die Fließrichtung an, dargestellt sind auch die unterschiedlichen Materialien

3+1 (V+V) nachgespült. Der vereinigte Extrakt wird wie SPE-Eluat (s. 5.5.1) eingengt und weiterverarbeitet.

Offenes System mit online-Extraktion

Nach Beendigung des Kreislaufes wird der Säulenfuß anstelle des Ausgleichsbehälters mit einer Vorratsflasche verbunden, die zunächst 0,02 molare NaClO_4 -Lösung enthält. Eine Edelstahlkapillare führt das Eluat vom Säulenkopf dem Fraktionssammler zu (Abb. 5.2). Auf dem Fraktionssammler sind abwechselnd SPE-Kartuschen mit Siphon und Reagenzgläser (2 x 20 ml, für offline-Messungen) montiert. Das durch die Kartuschen gezogene Säuleneluat wird je einzeln gesammelt und gewogen. Nach einer durch den Umbau bedingten Flußunterbrechung von 5 h (Exp1) bzw. 40 h (Exp2, wegen Fehler im Steuerungsprogramm) wird die Temperatur auf 15 °C abgesenkt, es folgen 9 PV. Eine weitere Flußunterbrechung von 88 h wird gefolgt von 4,5 PV, einer weiteren Flußunterbrechung von 48 h sowie weiteren 3 PV. Danach wird die Vorratsflasche gewechselt, Perkolation mit Millipore für 3 PV soll den Einfluß der Ionenstärke zeigen. Erneuter Wechsel zu Perchloratlösung (3 PV) soll es ermöglichen, die Systemreaktion erneut, aber in umgekehrter Richtung zu beobachten. Ein weiterer interessanter und wahrscheinlich bedeutsamer Effekt (van't Hoff'sches Gesetz) ist eine Temperaturänderung, weshalb die Temperatur für den weiteren Experimentsverlauf auf 25 °C erhöht wird. Es folgen 3 PV Perchloratlösung, darauf 2,75 PV 0,02 molare NaCl-Lösung zur Aufnahme einer Chloriddurchbruchskurve. Nach Perkolation mit weiteren 1,75 PV Perchloratlösung ist der Rückdurchbruch abgeschlossen (Wechsel der Perkolutionslösung, Temperaturänderungen und Flußunterbrechungen siehe Abb.5.4).

5.4 Lysimeter

5.4.1 Aufbau

Als Lysimeter dient ein Edelstahlkasten (V2A, Fa. EMC, Breite x Länge x Tiefe des Probenraumes 0,5 m x 0,5 m x 0,3 m) mit abgeschrägtem Boden und Auslaufstutzen (Abb. 5.6), auf den ein rechteckiger Aufsatz von 0,2 m Höhe aus Edelstahl bündig aufgesetzt ist. Zuerst sind in den Kasten eine Lochplatte (Lochdurchmesser 0,02 m), eine Matte mit Maschenweite von 1 mm sowie darauf eine Sinterplatte mit Porenweite 200 μm eingelegt (alle V2A, EMC), um Verstopfen des Auslaufes und Grobsedimentaustrag zu verhindern. Auf die Platte wird schrittweise feldfrisches Probenmaterial mitsamt enthaltenen Teerklumpen und Ziegelsteinen unter stetem Verdichten durch Einstampfen bis zu einer Höhe von 0,25 m eingebaut. In die so entstandene Schicht werden 2 Tensiometer eingesetzt (0,03 m und 0,13 m unter Schichtoberkante). Auf die Probenschicht werden 0,25 m Goethit-beschichteter Quarzsand (Dept. of Soil Science and Plant Nutrition, Uni Wageningen, Niederlande) gefüllt, wobei in 0,23 m und 0,18 m unter GOK je ein Gipsblock (Eijkelkamp) zur Handablesung und Kontrolle eingebaut wird. Nach sieben Monaten wurden nachträglich eine Temperatursonde (0,1 m und 0,35 m unter GOK, Fa. Sitec, Meeder) und 2 Theta Probe-Sonden (0,355 m und 0,295 m Tiefe, zur Wassergehaltsbestimmung, Delta-T Devices, Cambridge, England) eingesetzt. Alle Sonden, mit Ausnahme der Gipsblöcke, sind mit einem Logger (DeltaT) verbunden und werden automatisch ausgelesen (30-Minuten-Intervall). Standort der Lysimeter ist eine Versuchsfläche im Ökologisch Botanischen Garten (ÖBG) der UBT.

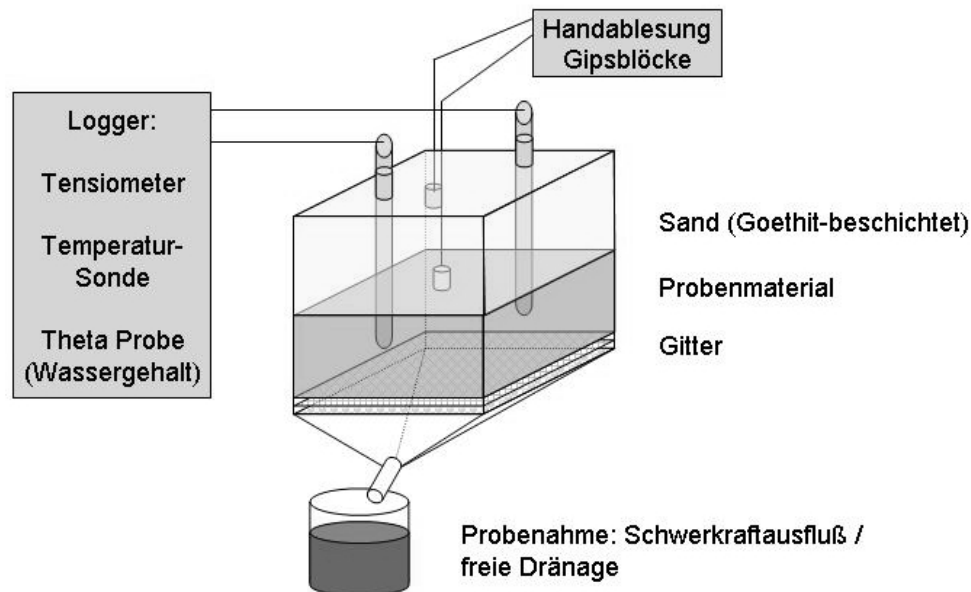


Abbildung 5.6: Aufbau des Lysimeters und eingebaute Sensoren

Zur Gewinnung von Sickerwasser aus den Lysimetern wird neben den Lysimeterkästen ein am Boden wasserdicht verschlossenes Kanalrohr (DIN 350) eingelassen. In diesem steht eine 2 l-Glasflasche, deren Oberkante sich auf Höhe des Lysimeterauslaufes befindet und die durch einen Teflonschlauch mit dem Auslauf verbunden ist. Sobald sich genug Sickerwasser

in der Flasche befindet (0,4 bis 2 l), wird die Flasche komplett ausgetauscht und die Probe im Kühlschrank bei 4 °C bis zur Aufarbeitung gelagert.

Zur Aufnahme des Chloriddurchbruches sind analog zu den Laborsäulenexperimenten zwischen Lysimeterauslauf und Flasche eine Durchflußzelle zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Chloridaktivität eingeschaltet. In diesem Fall besteht die Flasche aus Kunststoff und ist mit 4 Wasserstandssensoren bestückt (Eigenbau Wehrer/Storck, Honeywell LiquidLevelSensor, mit Widerständen 47 kΩ und 10 kΩ zur Spannungsreduktion). Daten der Meßzellen (10-Minuten-Intervall) und Wasserstandssensoren (30-Minuten-Intervall) werden ebenfalls mit dem Logger aufgezeichnet.

5.4.2 Beregner

Da sich zum einen die Lysimeterkästen als undicht erwiesen und zum anderen im vorgesehenen Meßzeitraum Niederschlagsereignisse extrem selten auftraten, mußten die Lysimeter künstlich beregnet werden. Der verwendete Beregner (Fa. EMC, nach Plänen von Totsche) besteht aus einer Mariotteschen Flasche (30 l Vorratsvolumen bei 1 m Höhe und Innendurchmesser 0,2 m) zur Einstellung einer konstanten Beregnungsrate, die über ein Schlauchsystem mit einer kanülenbesetzten (49 Stück, Neolus 27G Innendurchmesser 0,4 mm, Fa. Terumo, Leuven, Belgium) Aluplatte (0,5 m x 0,5 m) verbunden ist. Die Platte wird mit 0,25 m hohen Beinen mit Höhenausgleich parallel zur Erdoberfläche auf das Lysimeter aufgesetzt. Acht Kanülen, unter denen sich Meßsonden befinden oder die zu nahe am Lysimeterrand sind, werden mittels Stopfen ausgeschaltet. Die Sandschicht im Lysimeter soll für eine dennoch gleichmäßige Verteilung des Wassers bis zur Ankunft im Probenmaterial sorgen, was Wehrer [2003, *unv.*] in Farbtracerversuchen bestätigt fand. Um die Verdunstung gering (und den Wassergehalt nahe an Sättigung) zu halten und Ein- und Austräge von Spritzwasser zu vermeiden, werden Beregner und Lysimeter mit Folie eingehüllt. Der natürliche Niederschlag, der meist PAK enthält, wird dem Lysimeter vorenthalten. Als einzige natürliche Randbedingung verbleiben ausschließlich Temperatur und Luftdruck.

Näherungsweise läßt sich der erwartete Ausfluß aus der Mariotteschen Flasche mit dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz berechnen, wobei der Gesamtfluß als Summe der Einzelkapillaren angenommen wird und der Widerstand der Schläuche vernachlässigt wird (Gl. 5.1, der Faktor 10 g dient zur Umrechnung von cm auf Pa):

$$I = \frac{r_i^4 \pi \Delta p 10 g}{8 \eta l} \quad (5.1)$$

I: Flußrate durch eine Kapillare [$m^3 s^{-1}$]; r_i : Innenradius der Kapillare [m]; Δp : Druckunterschied [$cmWassersäule$]; η : Viskosität von Wasser [$Pa s$]; l : Länge der Kapillare [m]; g : Fallbeschleunigung, 9,81 [$m s^{-2}$]

Der Innenradius der Kanülen wird von mir auf $1,5 \cdot 10^{-4}$ m geschätzt, was sich bei Überprüfung in einem Ausflußversuch mit 6 Kanülen als annehmbar erweist. Die Kanülenlänge beträgt 0,025 m. η nimmt bei 10 °C einen Wert von 1,28 mPa s und bei 30 °C von 0,78 mPa s an [Hillel, 1996], eine Verringerung auf ca. 60 %; dagegen ist der temperaturbedingte Dichteunterschied des Wassers zu vernachlässigen (unter 0,5 %, [Küster und Thiel,

1982]). Bei durchaus auftretenden Temperaturunterschieden von mehr als 20 °C zwischen Tag und Nacht können also im Freilandexperiment mit der Mariotteschen Flasche keine konstanten Berechnungsraten erzielt werden. Berechnungsraten sind im folgenden stets als zeitlich gemittelter Wert zwischen Start- und Endzeitpunkt der Berechnung mit Schwankungen zu verstehen. Eine genaue Kalibrierung des Beregners (mit Berücksichtigung der Schlauchwiderstände) ist zwar in einer Klimakammer möglich, aber sehr zeitaufwendig und wegen der Temperaturschwankungen im Freiland nicht sinnvoll. Außerdem hat die Zusammensetzung der Perkolutionslösung ebenfalls einen Einfluß auf Dichte und Viskosität [Vogt, 1983].

Beregnung der Lysimeter

Bei der künstlichen Beregnung sollen verschiedene Niederschlagsereignisse simuliert werden: Leichte, mäßige, und starke Niederschläge von unterschiedlicher Dauer (Tab. 5.6). Um statistische Zusammenhänge von Niederschlagsdauer und -höhe zu ermitteln, sind mindestens zwanzigjährige Meßreihen erforderlich [Baumgartner und Liebscher, 1990]. Derartige Datensätze sind für Bayreuth in hoher zeitlicher Auflösung meines Wissens nicht vorhanden, zudem ist die zeitliche Variabilität des Niederschlags nicht Gegenstand meiner Untersuchung. Als grober Anhaltspunkt für den Zusammenhang zwischen Niederschlagsdauer und zu erwartender Niederschlagshöhe dienen deshalb Daten der Station Kassel (Abb. 5.7), wie in den meisten Fällen wurden hier nur Extremereignisse untersucht (Starkregen). Die Niederschlagsdauer wähle ich so, daß das Produkt von gewählter Niederschlagsintensität und Niederschlagsdauer, die Niederschlagshöhe, mindestens einmal pro Jahr zu erwarten ist (die erste Beregnung mit VE simuliert einen zehnjährigen Niederschlag, der zweite Niederschlag bei Aufnahme des Chloriddurchbruches wäre sogar nur einmal in 100 Jahren zu erwarten). Da ich nicht nur Starkregenereignisse simulieren will, wähle ich auch geringere Niederschlagshöhen aus (die jährliche Überschreitungswahrscheinlichkeit ist für diese Wertekombinationen in Abb. 5.7 nicht dargestellt).

Tabelle 5.6: Definition für die Skala der Niederschlagsstärke [Wetterbeobachtungsdienst zit. in Baumgartner und Liebscher, 1990, S.254]

Bezeichnung	Intensität [$mm\ h^{-1}$]	Intensität [$mm\ min^{-1}$]
leichter Niederschlag	$< 0,5$	$< 0,0083$
mäßiger Niederschlag	$0,5 - 4,0$	$0,0083 - 0,0667$
starker Niederschlag	$\geq 4,1$	$\geq 0,0683$

Um größere Kolloidausträge zu vermeiden, wird zunächst wie im Laborsäulenexperiment mit $NaClO_4$ -Lösung ($2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) perkoliert (vgl. 5.2); VE-Wasser kann als gute Näherung für natürlichen Niederschlag dienen, schließlich wird ein Chloriddurchbruch mit $NaCl$ -Lösung aufgenommen ($2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$). Dauer, mittlere Intensität des Niederschlages und Art der Perkolutionslösung finden sich in Tab. 5.7. Sehr geringe Niederschlagsraten lassen sich mit dem verwendeten Beregner wegen zu geringem Kapillarwiderstand der Kanülen nicht simulieren.

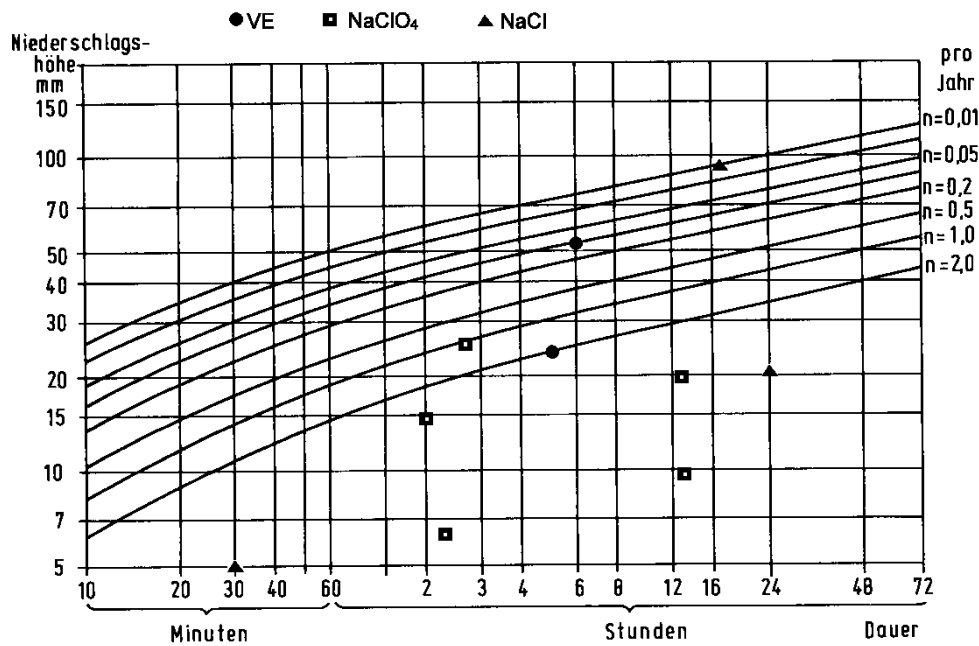


Abbildung 5.7: Niederschlagshöhe als Funktion der Niederschlagsdauer mit der Überschreitungshäufigkeit n für die Station Kassel-Wetterwarte [Kumm 1980, zit. in Baumgartner und Liebscher, 1990, S.256]. Ablesebeispiel: Bei einer Niederschlagsdauer von 60 Minuten wird eine Niederschlagshöhe von 50 mm statistisch einmal in 100 Jahren erreicht oder überschritten. Eingezeichnet sind die zur Beregnung des Lysimeters gewählten Kombinationen.

Tabelle 5.7: Niederschlagsdauer, -intensität und -höhe sowie Zusammensetzung der Perkolationslösung bei den Beregnungsexperimenten mit Datum. VE: Vollentsalztes Wasser

Dauer [h]	Intensität [mm h ⁻¹]	Niederschlagshöhe [mm]	Lösung [mol l ⁻¹]	Datum
13,25	1,42	18,8	NaClO ₄ 2 · 10 ⁻²	07.05.03
13,50	0,81	10,9	NaClO ₄ 2 · 10 ⁻²	08.05.03
2,25	2,71	6,1	NaClO ₄ 2 · 10 ⁻²	12.05.03
2,08	6,76	14,1	NaClO ₄ 2 · 10 ⁻²	14.05.03
2,75	8,97	24,4	NaClO ₄ 2 · 10 ⁻²	28.05.03
6,16	8,33	51,5	VE	08.07.03
5,25	4,43	23,1	VE	15.07.03
0,50	9,55	4,8	NaCl 2 · 10 ⁻²	05.08.03
17,10	5,32	91,2	NaCl 2 · 10 ⁻²	05.08.03
24,00	0,87	20,9	NaCl 2 · 10 ⁻²	08.08.03

5.4.3 Feststoffaustrag

Um Erkenntnisse zum trägergebundenen Transport von PAK zu gewinnen, bestimme ich den Trockenrückstand (Schwebgehalt) der Lysimeterproben. Hierzu werden ca. 25 - 50 g Lysimeterwasser im Trockenschrank bei 60 °C (ca. 3 - 4 Tage) getrocknet und der Rückstand gewogen (je 5 Parallelen); prEN 14405:2002 empfiehlt zur Ermittlung des Trockenrückstandes von Böden Trocknung bei 105 °C, allerdings ohne Zeitangabe; der durch den Temperaturunterschied bedingte Fehler im Restwassergehalt dürfte relativ klein sein. Bei zu hohen Temperaturen ist zudem ein Verlust der flüchtigen organischen Bestandteile (Teeröl) zu befürchten.

5.5 PAK-Analytik

In diesem Abschnitt beschreibe ich zunächst die gewählte Methode zur PAK-Extraktion aus wässrigen Proben mit SPE und ihre Anwendung bei der online-Extraktion im Säulenversuch. Es folgt eine Beschreibung der Filtrerrückstandsaufarbeitung, da die Lysimeterproben zusätzlich filtriert und die Filter analysiert wurden (Abb. 5.8). Schließlich gehe ich auf die der Messung am GC-MS zugrunde liegende Theorie, angewandte Meßparameter sowie die Datenaufbereitung ein.

5.5.1 PAK-Extraktion aus wässrigen Proben

Das Standardverfahren zur Extraktion hydrophober Stoffe aus Wasser war über Jahrzehnte ein zeit- und lösemittelintensives Ausschütteln der Proben. Eine Alternative bietet die Festphasenextraktion. Als Festphase können unter anderem Fasern oder in Kartuschen gepackte Substrate wie mit verschiedenen funktionellen Gruppen bestückte Silicate dienen. Mit Hilfe der SPE (Solid Phase Extraction, Festphasenextraktion) lassen sich PAK mit hoher Ausbeute und unter geringem Lösemittelverbrauch aus wässrigen Proben extrahieren, sofern keine Probleme durch Matrixeffekte auftreten [Marce und Borrull, 2000]. Die SPE nutzt die unterschiedlichen Polaritäten der Stoffe aus (d.h. das Ausmaß ihrer Lipophilie): An einem unpolaren Adsorbens sorbieren die im Wasser befindlichen unpolaren Stoffe wie Alkane und PAK, polare Stoffe wie Wasser und (starke) Säuren passieren das Adsorbens ohne retiniert zu werden. Um ein unpolares Adsorbens überhaupt für Wasser durchlässig zu machen und dennoch die Wirkung des Adsorbens auf unpolare Stoffe wie PAK zu erhalten, muß es meist in einigen Schritten konditioniert werden. Dies erfolgt durch schrittweisen Übergang von unpolaren zu polaren Lösemitteln. Nachdem die Probe das Adsorbens passiert hat und das restliche Wasser vom Adsorbens mittels Gefriertrocknung entfernt wurde, können die sorbierten unpolaren Stoffe mit einem sehr unpolaren Lösemittel vom Adsorbens eluiert und weiterverarbeitet oder ihre Konzentration gemessen werden. Zur Extraktion von PAK mittels SPE existieren viele Methoden, die sich in Art und Menge der verwendeten Lösemittel und Adsorbentien unterscheiden. Bei Verwendung von Fasern kommt auch eine direkte thermische Desorption von der Faser beim Übergang zum Meßgerät (GC-MS) in Frage. Marce und Borrull [2000] diskutieren Vor- und Nachteile gebräuchlicher Verfahren.

Weigand [2000] zeigte, daß Variationen von DOC-Gehalt und pH sowie wasserungesättigte Bedingungen in mit Octadecylsilikat (C_{18}) gefüllten SPE-Kartuschen die Wiederfin-

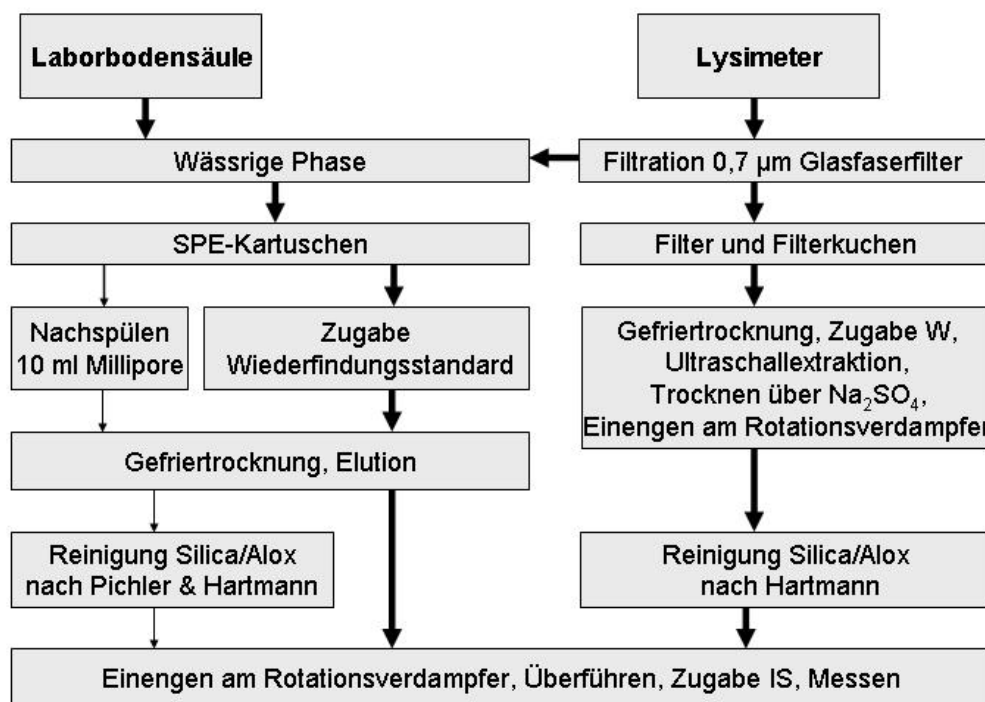


Abbildung 5.8: Fließschema der PAK-Analytik für Lysimeterproben und Laborsäuleneluate. Eine Aufreinigung der wässrigen Proben war nicht nötig (dünne Pfeile), wurde aber getestet. W: Wiederfindungsstandard, IS: Interner Standard

dung (WF) von Fluoranthen D10 nicht beeinflussen. Li und Lee [2001] erzielten dagegen für einige PAK WF von nur 66 % für mit Huminsäure ($4,1 \text{ mg l}^{-1}$) versetztes Leitungswasser; bei Untersuchung von Oberflächenwasser war die WF jedoch durchweg akzeptabel. Haas [1992] untersuchte wässrige Proben ebenfalls mit C₁₈-SPE-Kartuschen erfolgreich auf PAK. Auf Grundlage der Ergebnisse von Haas [1992] und Weigand [2000] wähle ich die SPE zur Extraktion der PAK aus den wässrigen Proben. In eigenen Vorversuchen wurde die SPE in Hinblick auf Lösemittel- und Materialverbrauch sowie Arbeitsschutz und Zeitersparnis optimiert.

Verwendung von Cyclohexan

Abweichend von bisher weit verbreiteten Verfahren entscheide ich mich bei der SPE für die Verwendung von Cyclohexan statt Hexan, da sich aus Hexan im Körper 2,5-Hexandion bilden kann, das wiederum mit Aminosäuren einen Pyrrolring bilden und damit toxisch wirken kann [Spencer und Schaumburg, 1975, 1976]. Cyclohexan kann keinen Pyrrolring bilden und ist damit weniger neurotoxisch. Zudem weisen Cyclohexan und Hexan als Lösemittel sehr ähnliche Eigenschaften auf, Oberflächenspannung an Grenzflächen (interfacial surface tension) und Dielektrizitätskonstante differieren nur minimal [Korenman, 2002]. Der

Dampfdruck von Cyclohexan ist etwas niedriger als von Hexan, wodurch höhere Verluste der Analyten beim Einengen von Proben unter Vakuum auftreten können.

Packen und Konditionierung der SPE-Kartuschen

3 ml-Glaskartuschen (Fa. Baker, Groß-Gerau) mit einem je 8 cm langen angeschmolzenen Glasrohr (Innendurchmesser 22 mm, Violax, Fa. Schott, Mitterteich; Glasbläser UBT) werden zuunterst mit einer PTFE-Fritte (Baker) bestückt, darauf werden 0,5 g Adsorbens eingewogen, darauf kommt eine weitere Fritte. Die Kartusche wird mit einem Luerlock-Hahn aus Edelstahl, an dem sich eine Edelstahlkanüle (Mallinckrodt Medical GmbH, Hennef) befindet, auf einer Extraktionseinheit (Baker spe 24G) befestigt, an der eine Vakuumpumpe angeschlossen werden kann (Abb. 5.9). Das verwendete Adsorbens besteht aus Silikat, das mit $C_{18}H_{37}$ -Gruppen abgesättigt ist (Bakerbond Octadecyl, 40 μm , Baker). Umgeben von Cyclohexan richten sich die Alkylgruppen auf und stehen erst so für Wechselwirkungen mit den Analyten zur Verfügung. Als geeignet zeigte sich folgende Lösemittelabfolge: Zugabe von 2 ml Cyclohexan (vor Wechseln des Lösemittels warten, bis sich ein einheitliches Gel bildet), gefolgt von 2 ml Methanol, darauf 2 ml Methanol:Millipore 1+1 (V+V) per Kippautomat (Volumenfehler ca. 10 %), wobei ein Trockenfallen der oberen Fritte zu vermeiden ist. Zuletzt werden ca. 10 ml Millipore über die Kartusche gezogen (Unterdruck ca. 0,8 bar), um noch vorhandenes Methanol auszuwaschen und damit eine gefahrlose Lagerung und Handhabung zu ermöglichen. Außerdem kann so gleichzeitig überprüft werden, ob die Kartuschen eine ausreichende Wasserleitfähigkeit besitzen. Die Kartuschen werden komplett mit Hahn und unter einem Überstand von einigen Zentimetern Millipore in einem sauberen und mit Alufolie abgedeckten Becherglas bis zum Gebrauch gelagert.

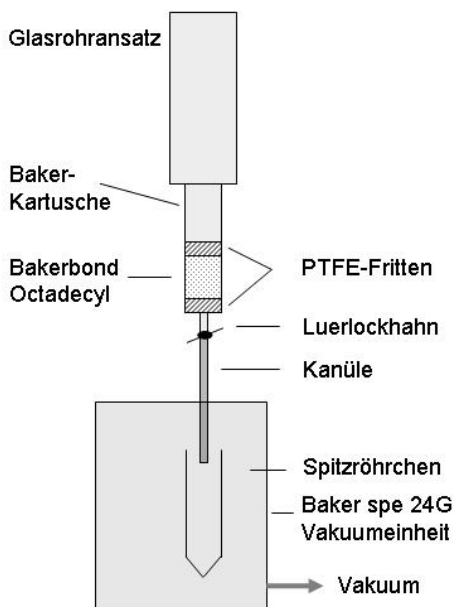


Abbildung 5.9: Baker Vakuumextraktionssystem mit angesetztem Glasrohr

Online-Extraktion

Weigand [2000] fand für die online- im Vergleich zur offline-Extraktion eine höhere Effizienz und bessere Reproduzierbarkeit, Verluste der Analyten durch Kontakt mit Glasgeräten werden minimiert. Deshalb wähle ich folgenden Experimentaufbau: Auf einem Fraktionssammler (2112 Redirac, Fa. LKB, Bromma, Schweden) montierte konditionierte SPE-Kartuschen, die durch eine Siphonkonstruktion (gebogener Schlauch) bis zum Einsatz unter Wasserüberstau gehalten werden (Abb. 5.10), dienen zum Auffangen des Säuleneluates unmittelbar nach Verlassen des Säulenkopfes. Sobald der Wasserstand in der Kartusche knapp über den Siphon steigt, beginnt das Wasser durch den angeschlossenen Schlauch (Connecting Line, diverse Längen, 300 PSI, Luerlock, Innendurchmesser 1 mm, Mallinckrodt) abzulaufen, mit zunehmender Länge der im Schlauch hängenden Wassersäule baut sich der gewünschte Unterdruck auf. Lässt man den Widerstand der Kartusche außer Acht, kann man mit Gl. 5.1 eine grobe Abschätzung der benötigten Schlauchlänge bzw. Höhendifferenz erzielen (die tatsächliche Fließrate ist sechsmal so groß wie die theoretische, was u.a. an Viskositätsunterschieden zwischen Wasser und Säuleneluat sowie Unterschieden in nominalem und realem Schlauchdurchmesser liegt). Im Experiment begrenzen die Höhe des Klimaschranks abzüglich Höhe des Fraktionssammlers ($\Delta h = 1,3$ m) sowie Schlauchdurchmesser und Kartuschenwiderstand den maximal möglichen Unterdruck und damit die maximal mögliche Fließgeschwindigkeit des Säulenexperimentes (ca. 110 ml h^{-1}). Wie sich im Verlauf meiner Versuche herausstellte, ist ein Feuchthalten der Kartuschen erforderlich, da die Wasserleitfähigkeit sonst zu gering wird und die Kartuschen überlaufen.

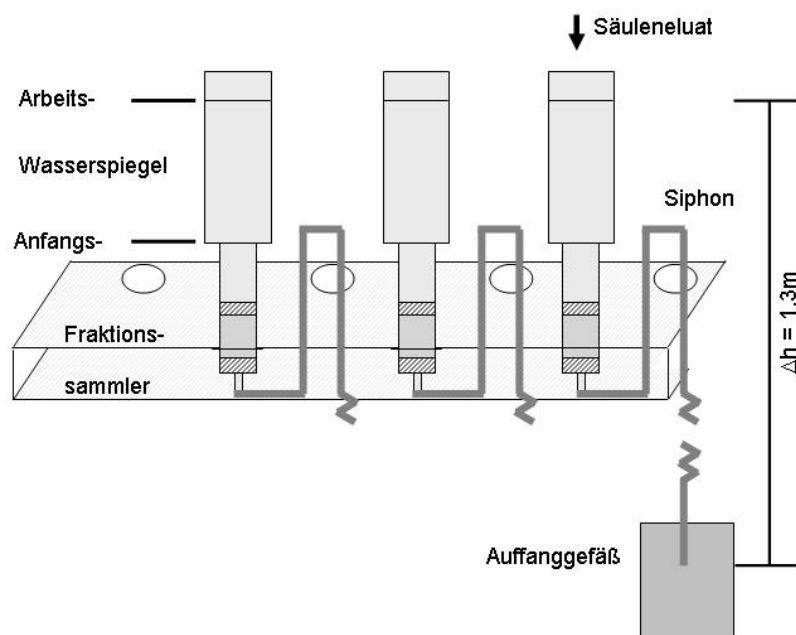


Abbildung 5.10: Online-Extraktion: Der Anfangswasserstand in der Kartusche liegt knapp unter dem Siphon, während der Arbeitsphase pendelt er sich knapp unter dem oberen Kartuschenrand ein.

Proben für DOC- und andere Offline-Messungen werden abwechselnd mit den SPE-Kartuschen in Reagenzgläsern (2 x 20 ml) aufgefangen. Das durch die Kartuschen gelaufene Wasser (ca. 160 g bei Exp1, ca. 180 g bei Exp2) wird am Schlauchende aufgefangen und gewogen. Bei Exp1 sind zusätzlich zwischen Säulenkopf und Fraktionssammler Durchflussszellen zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Chloridaktivität installiert.

Aufarbeitung SPE-Kartuschen

Nach der Probenaufgabe werden die Kartuschen mit Alufolie abgedeckt bei 4 °C gelagert. Auf der Extraktionseinheit werden sie mit leichtem Unterdruck (ca. 700 mbar) trocken-gezogen und mit 200 ng Wiederfindungsstandard (W) versetzt (Konzentration, Zusammensetzung s. 5.7). Der Wiederfindungsstandard wird bewußt erst nach Probenaufgabe auf die Kartusche gegeben, um Verluste und Verschleppung der deuterierten PAK während der Lagerung der konditionierten Kartuschen zu vermeiden (Weigand [2000] versetzte die Kartuschen direkt nach der Konditionierung mit Standard). Unbemerkte Verluste der Analyten durch Überschreitung der Kartuschenkapazität bei Probenaufgabe müssen, gerade bei natürlichen Proben, eventuell hingenommen werden, zumal die Art der Aufgabe von Probe und Standard unterschiedlich ist [Weigand, 2000]. In eigenen Vorversuchen wurden 40 ml einer wässrigen PAK-Lösung (BaPYR, PHE, PYR je 1 $\mu\text{g l}^{-1}$) auf SPE-Kartuschen aufgegeben und das durchgelaufene Wasser noch einmal über eine SPE-Kartusche gezogen. Auf der zweiten Kartusche waren PAK nicht nachweisbar. Auf einen ähnlichen Versuch mit natürlichen Lysimeterproben wurde verzichtet, da Weigand [2000] mit 1 g Adsorbens und 1 l Probe keinen Durchbruch beobachten konnte.

Nach Aufgabe des Wiederfindungsstandards wird nochmals kurz Unterdruck angelegt, um ein Eindringen des Wiederfindungsstandard in das Kartuschenmaterial zu gewährleisten. Danach werden die Kartuschen eingefroren (-18 °C, mindestens 1 h) und anschließend in einem Exsikkator, der per Schlauch mit einer Gefriertrocknung (Christ Beta 1-8, Fa. Christ, Osterode, -49 °C, 0,37 mbar), verbunden ist, ca. 12 h getrocknet. Die getrockneten Kartuschen werden auf der Extraktionseinheit mit 3 x 1 ml Cyclohexan und abschließend 1 ml Cyclohexan:Dichlormethan 3+1 (V+V) in 10 ml-Zentrifugengläser, die bereits 100 μl Toluol enthalten, eluiert (ohne Unterdruck). Hierbei ist die anfängliche Gelbildung in den Kartuschen abzuwarten, sowie jeweils eine Equilibrationszeit von 10 min einzuhalten. Das Kartuscheneluat wird am Rotationsverdampfer bei 42 °C und 240 mbar auf ca. 50-150 μl eingengt und quantitativ überführt, zuletzt werden 40 μl Interner Standard (IS, s. 5.7) der Konzentration 5 $\mu\text{g ml}^{-1}$ zugegeben.

Toluol („Keeper“) soll das unkontrollierte Verflüchtigen der Analyten verhindern. Um den Verlust der Analyten beim Einengen der Proben am Rotationsverdampfer ohne Toluol abzuschätzen, versetze ich 3 ml Cyclohexan und 1 ml Cyclohexan:Dichlormethan 3+1 (V+V) mit 200 ng Wiederfindungsstandard, enge bis auf ca. 200 μl ein und überführe den Rückstand quantitativ mit Toluol. Vor der Messung werden 200 ng IS (Proben 191-196) zugesetzt.

Um das eventuelle Auftreten von Matrixeffekten zu überprüfen und verschiedene Reinigungsmethoden zu testen, wird eine filtrierte Lysimeterprobe (0,7 μm , s.o.) von ca. 750 g mit 2,5 μg Wiederfindungsstandard versetzt und mit Hilfe einer 50 ml-Pipette auf 12 konditionierte SPE-Kartuschen verteilt. Bei 4 der 12 Kartuschen wird als einziger Reini-

gungsschritt nach Aufgabe der Probe mit je 10 ml Millipore nachgespült (187-190). Nach dem Gefriertrocknen werden die Kartuschen 183-190 ohne weitere Reinigung aufgearbeitet wie oben beschrieben, zusätzliches Spiken mit Wiederfindungsstandard entfällt. Kartuschen 179-182 werden zur Reinigung direkt auf konditionierte (jedoch trocken gepackte) Silica-Alox-Säulen eluiert statt in Zentrifugengläser (8 ml Glassäulen mit 1 g Al_2O_3 über 0,75 g Silicagel, durch PTFE-Fritten eingeschlossen, Bakersystem). Zur Elution der Silica-Alox-Säulen übernehme ich ein Verfahren von Pichler [1995] mit 3 ml Hexan und 10 ml Hexan:Diethylether 19+1 (V+V). Die weitere Verarbeitung des Eluates erfolgt wie oben beschrieben. Da sich bei der Messung der ungereinigten Proben keine Schwierigkeiten ergaben, wurde auf die Aufreinigung der SPE-Eluate generell verzichtet.

5.5.2 Lysimeterproben: Filterextraktion und Reinigung

In vergleichenden Untersuchungen fand Pfeifer [2001] für verschiedene Filtermaterialien befriedigende WF für PAK bei Verwendung von Glasfaserfiltern (Tab. 5.8). Entsprechend wähle ich den gleichen Filtertyp (GF/F 0,7 μm , Whatman, $\varnothing 125$ mm) für die Filtration der Lysimeterproben (ca. 700 mbar, Membranpumpe, Fa. Vacuubrand, Wertheim). Das Filtrat wird sofort nach der Filtration über SPE-Kartuschen gezogen und diese aufgearbeitet (siehe 5.5.1). Die Filter werden eingefroren und bei -18°C bis zur Aufarbeitung gelagert.

Tabelle 5.8: WF für PAK bei Filtration durch Glasfaserfilter [Pfeifer, 2001]

Naphthalin [%]	3-Ring PAK [%]	4-Ring-PAK [%]	5+6-Ring-PAK [%]
32	88	88	29

Extraktion der Filter

Die Extraktion von PAK aus Feststoffen ist meist aufwendiger als die Extraktion aus wässrigen Proben, da PAK an Oberflächen sorbieren und Störstoffe in hohen Konzentrationen auftreten können. Pereira et al. [2001] beschreiben die Ultraschallextraktion von PAK aus Staub als effektiv mit Wiederfindungen größer 80 %. Bereits Hartmann [1993] und Pichler [1995] extrahierten PAK aus Bodenproben mit Ultraschall mit anschließender Aufreinigung über Silica/Aluminiumoxid. Als Standardmethode war und ist die sehr zeitintensive Soxleth-Extraktion gebräuchlich. Als Grundlage der Filterextraktion und Reinigung dient ein bewährtes Verfahren des LS für Bodenkunde, TUM, das auf einer Methode von Hartmann [1996] beruht.

Nach der Gefriertrocknung (wie SPE) werden die Filter mit 20 μl Wiederfindungsstandard PAK-Surrogate $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ versetzt, 80 ml Aceton:n-Hexan 1+1 (V+V) zugegeben, danach 15 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Es folgen Dekantieren, Trocknen und Filtrieren des Lösemittels in einem mit einem Glasfaserpfropfen im Trichterhals gesicherten und mit getrocknetem Na_2SO_4 gefüllten Trichter sowie Auffangen des Filtrats im Spitzkolben; danach erneute Zugabe von 80 ml Aceton:n-Hexan 1+1 (V+V) zum Filter, 15 Minuten Extraktion im Ultraschallbad, Trocknen über Na_2SO_4 wie beschrieben. Abschließend er-

folgt ein dritter Extraktionsschritt nach obigem Muster. Nach dem letzten Trockenschritt werden Reste der Analyten mit 40 ml Lösemittelgemisch vom Na_2SO_4 entfernt. Am Rotationsverdampfer (Büchi Rotavapor R-144, Waterbath B-480; Kühlkreislauf Hauke DC10, K20; Membranpumpe Vacuubrand, Wertheim) wird das mit 100 μl Toluol als Keeper versetzte Filtrat bei 45 °C, 100 Umdrehungen pro Minute und schrittweisem Vakuum von 850 bis 700 mbar auf 1 bis 2 ml eingengt.

Reinigung

Unerwünschte Stoffe wie z.B. Säuren (polar) und Alkane (unpolar) aus dem eingengten Filterextrakt, die zur Verschmutzung und Beschädigung der Säule des Gaschromatographen und des Massendetektors führen können, müssen durch Adsorbentien entfernt werden. Hierzu wird eine 8 ml Glassäule (Bakersystem) mit einem Glasfaserfilter (Chromabond, Fa. Macherey & Nagel für 6 ml Glassäulen, nominale Porengröße 1 μm) beschickt und zur Hälfte mit n-Hexan gefüllt. Darauf werden 750 mg Silica (Baker, 0,063-0,200 mm, 5% deaktiviert, s. unten) gegeben. Nach ca. 10 Minuten Quellzeit werden alle Luftblasen durch Rühren entfernt. Auf die nach einigem Spülen mit n-Hexan gerade Silicaoberfläche werden 1000 mg Aluminiumoxid (Baker, 50-200 μm , 9% deaktiviert) aufgebracht. Die Deaktivierung erfolgt durch zwölfstündiges Trocknen des Adsorbens bei 250 °C und Versetzen mit einem bestimmten Gewichtsanteil Milliporewasser zur besseren Handhabbarkeit. Nach Ablassen des Lösemittels bis zur Oberkante des Alox wird das Extrakt quantitativ (3 Schritte mit insgesamt 1 ml n-Hexan) auf die Säule überführt und mit 2 ml n-Hexan nachgespült. Der erste Milliliter des Eluates enthält die Alkane und wird verworfen. Anschließend wird die Säule mit 8 ml n-Hexan:Dichlormethan 1+4 (V+V) in ein mit 100 μl Toluol gefülltes Zentrifugenröhrchen eluiert, dessen Inhalt unter vorsichtiger N_2 -Begasung auf ca. 100 μl eingengt wird. Die so gewonnene Probe wird wie für die SPE beschrieben (5.5.1) quantitativ überführt und mit internem Standard versetzt.

5.5.3 GC-MS

PAK werden bedingt durch ihre Flüchtigkeit häufig mit einem Gaschromatographen - Massenspektrometer (GC-MS) gemessen. Bei wässrigen Proben bietet sich auch eine Messung mit dem Flüssigchromatographie - Massenspektrometer (LC-MS) an. Die Technik der LC-MS ist jedoch sehr aufwendig, bisher teurer und weniger erprobt als GC-MS. Einen Überblick über GC-MS gibt z.B. Oehme [1996]. Baars und Schaller [1994] beschreiben Lösungswege zur Fehlersuche. Die Funktionsweise des GC-MS werde ich kurz umreißen: Der eigentlichen Messung im Massenspektrometer geht eine Auftrennung nach physikalischen Eigenschaften (Siede-/Schmelzpunkt, Affinität zum Material der Säulenbeschichtung) in der Säule des Gaschromatographen voraus. Dies geschieht durch schrittweise Mobilisierung der in der Probe enthaltenen Verbindungen durch Veränderung von Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit eines Trägergases (Temperaturprogramm). Im MS werden die aus der GC-Säule kommenden Analyten ionisiert und anschließend in überlagerten elektrischen und magnetischen Feldern nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt. Der zeitliche Intensitätsverlauf einzelner Massen wird aufgezeichnet.

Anhand von Standardlösungen wird die Zeit bestimmt, die ein Stoff von der Probenaufgabe bis zum Auftreten maximaler Intensität am Säulenausgang benötigt (Retentionszeit). Die Retentionszeit eines Stoffes ist bei gleichen Meßbedingungen konstant, eine Identifizierung einer unbekannten Substanz ist in Verbindung mit gleichzeitiger Ermittlung ihrer Masse bedingt möglich. Integration des Zeit-Intensitätsdiagrammes und Vergleich der so erhalte-

nen Fläche mit Meßwerten von Standards definierter Zusammensetzung ermöglichen eine Quantifizierung. Hierbei geht man von einem linearen Zusammenhang (zumindest über bestimmte Konzentrationsbereiche) zwischen integrierter Fläche F und gemessener Masse m aus:

$$\frac{F}{m} = \textit{konstant} \quad (5.2)$$

Interner Standard

Um Schwankungen der Geräteperformance und unterschiedliche Füllhöhen der GC-MS-Probengefäße (Vials) zu eliminieren und konzentrationsunabhängig zu arbeiten, bezieht man jede Messung auf das Signal eines deuterierten internen Standards IS, der direkt vor der Messung am GC-MS in definierter Menge jedem Vial zugegeben wird. Durch Messung von Mischstandards aus Analyten und IS werden Proportionalitätsfaktoren R_S (Responsefaktoren) für die Massen/Flächenbeziehungen von IS und PAK ermittelt. Gleichungen 5.3 und 5.4 sollen die Zusammenhänge verdeutlichen.

$$R_S \frac{F_{Ss}}{m_{Ss}} = \frac{F_{Is}}{m_{Is}} \quad (5.3)$$

$$R_S = \frac{F_{Is} m_{Ss}}{F_{Ss} m_{Is}} \quad (5.4)$$

R_S : Responsefaktor zwischen PAK und IS; F_{Ss} : Gemessene Fläche PAK im Standardvial
 m_{Ss} : Masse PAK im Standardvial; F_{Is} : Gemessene Fläche IS im Standardvial
 m_{Is} : Masse IS im Standardvial

Wiederfindungsstandard

Verluste der Analyten bei der Probenaufarbeitung werden durch Verwendung eines Wiederfindungsstandards W, zusammengesetzt aus 7 deuterierten PAK quantifiziert (Zusammensetzung, Verdünnung und Fehler siehe Tab. 5.13 und 5.14, Bezug Tab. 5.9). Deuterierte PAK sind mit Deuteriumatomen anstelle von Wasserstoffatomen abgesättigt und verhalten sich daher chemisch (und \pm physikalisch) wie die nicht-deuterierten Verbindungen, haben jedoch ein höheres Molekulargewicht. Anhand ihres Molekulargewichtes sind die deuterierten Verbindungen bei annähernd gleichen Retentionszeiten im MS von den Analyten unterscheidbar.

Tabelle 5.9: PAK und zugehörige deuterierte PAK des Wiederfindungsstandards

EPA-PAK	Deuterierte PAK
ACE, ACY, FLU	ACY-D8
PHE, ANT	PHE-D10
FLA	FLA-D10
PYR	PYR-D10
BaANT, CRY, TriPHE, BbjkFLA, BaPYR	BaPYR-D12
BghiPER	BghiPER-D12

Analog zu den Analyten wird auch für den Wiederfindungsstandard ein Responsefaktor R_W bestimmt:

$$R_W = \frac{F_{Is} m_{Ws}}{F_{Ws} m_{Is}} \quad (5.5)$$

R_W : Responsefaktor zwischen W und IS ; F_{Ws} : Gemessene Fläche W im Standardvial
 m_{Ws} : Masse W im Standardvial

Vollständig deuterierte PAK kommen in der Natur und damit auch in den Proben nicht vor. Versetzt man zu Beginn der Aufarbeitung die Proben mit einer definierten Masse deuterierten Standards und arbeitet die Proben auf, kann man den prozentualen Verlust bestimmen und mit dem Verlust der nichtdeuterierten Verbindungen gleichsetzen. Der Quotient der Massen aus nach der Aufarbeitung wiedergefundenem deuteriertem PAK m_{Wp} zu vor der Aufarbeitung zu der Probe zugegebenem deuteriertem PAK m_{Wu} heißt Wiederfindung WF und wird in Prozent angegeben. Die tatsächlich in der Probe vorhanden gewesene Masse PAK m_{St} ist deshalb die am GC-MS bestimmte Masse der gesuchten Substanz m_{Sp} geteilt durch WF .

$$WF = \frac{m_{Wp}}{m_{Wu}} \quad (5.6)$$

$$m_{St} = \frac{m_{Sp}}{WF} \quad (5.7)$$

WF : Wiederfindung; m_{Wp} : Nach Aufarbeitung im Probenvial gemessene Masse W
 m_{Wu} : Vor Aufarbeitung zu Probe zugegebene Masse W ; m_{Sp} : Masse PAK im Probenvial bei Messung;
 m_{St} : Masse PAK in der ursprünglichen Probe

Bei jedem Messdurchgang am GC-MS werden Standards, die IS, W und gesuchte PAK enthalten, mitgemessen und Responsefaktoren R_W zwischen IS und W sowie R_S zwischen IS und PAK bestimmt (m_I ist in Proben und Standards gleich). Mit R_S aus Gleichung 5.3 erhält man:

$$m_{Sp} = \frac{R_S F_{Sp} m_{Ip}}{F_{Ip}} \quad (5.8)$$

R_S : Responsefaktor zwischen PAK und IS; F_{Sp} : gemessene Fläche PAK im Probenvial; F_{Ip} : gemessene Fläche IS im Probenvial; m_{Ip} : Masse IS im Probenvial; m_{Sp} : Masse PAK im Probenvial bei Messung

Analog wird die Masse der deuterierten PAK im Probenvial bestimmt:

$$m_{Wp} = \frac{R_W F_{Wp} m_{Ip}}{F_{Ip}} \quad (5.9)$$

F_{Wp} : gemessene Fläche W im Probenvial; m_{Wp} : Masse W im Probenvial

Somit ergibt sich WF durch Einsetzen von Gl. 5.9 in Gl. 5.6 (Gl. 5.10). Einsetzen von Gl. 5.10 in Gl. 5.7 ergibt Gl. 5.11. Durch Einsetzen von Gl. 5.8 in Gl. 5.11 erhält man die ursprünglich in der Probe vorhandene Masse PAK (Gl. 5.12):

$$WF = \frac{R_W F_{Wp} m_{Ip}}{F_{Ip} m_{Wu}} \quad (5.10)$$

$$m_{St} = \frac{m_{Sp} F_{Ip} m_{Wu}}{R_W F_{Wp} m_{Ip}} \quad (5.11)$$

$$m_{St} = \frac{m_{Wu} R_S F_{Sp}}{R_W F_{Wp}} \quad (5.12)$$

Schließlich teilt man noch durch die Masse oder das Volumen der Probeneinwaage, um Gehalte (Gl. 5.13) oder Konzentrationen (Gl. 5.14) zu erhalten:

$$G_{Sp} = \frac{m_{St}}{m_p} \quad (5.13)$$

$$c_{Sp} = \frac{m_{St}}{V_p} \quad (5.14)$$

G_{Sp} : Gehalt in der Probe; m_p : verarbeitete Probenmasse; c_{Sp} : Konzentration in der Probe
 V_p : verarbeitetes Probevolumen

Abweichend von oben geschilderter Theorie steigen die Responsefaktoren im Verlauf einer Messreihe an, zudem sind sie konzentrationsabhängig (Anstieg insgesamt maximal 20 %). Deshalb teile ich die Standards in 3 Konzentrationsbereiche auf: $< 50 \text{ ng ml}^{-1}$, $< 100 \text{ ng ml}^{-1}$ und $\geq 100 \text{ ng ml}^{-1}$. Die Konzentration der Proben wird zunächst mit einem über alle Standards gemittelten Responsefaktor abgeschätzt. Den genauen Responsefaktor für jede Probe ermittele ich nach Gl. 5.15 und 5.16:

$$A_{i(t_2)} = \frac{M_{i(t_2)} - M_{i(t_1)}}{M_{i(t_1)} N} \quad (5.15)$$

$$RF_{i,n(t)} = M_{i(t_1)} (1 + A_{i(t_2)} n) \quad (5.16)$$

$M_{i(t)}$: Mittelwert der Responsefaktoren des Konzentrationsbereiches i im Zeitpunkt t ; $A_{i(t_2)}$: Relativer Anstieg von $M_{i(t)}$ zwischen t_1 und t_2 ; N : Zahl der Proben, die zwischen t_1 und t_2 gemessen wurden; n : Zahl der seit t_1 gemessenen Proben; $RF_{i,n(t)}$: Responsefaktor einer Probe

Durch diese Art der Responsefaktorermittlung werden größere Abweichungen von den tatsächlichen Responsefaktoren vermieden, zufällige Schwankungen durch Mittelung über den Konzentrationsbereich eliminiert und durch Responsefaktoren verursachte Sprünge in den Konzentrationszeitreihen ausgeschlossen.

GC-MS Geräte

Zunächst erfolgten Vorversuche zu Retentionszeiten und Temperaturprogramm mit einem HP 6890-System (Fa. Agilent, Palo Alto, California, USA) in Bayreuth. Nach technischem Defekt wurden einige Proben an einem Agilent-System Injektor Series 7683, GC-System Series 6890, Mass Selective Detector 5973 Network am LS für Bodenkunde an der TUM in Freising gemessen. Schließlich kam MS Voyager 13660V, GC 8000 Top, AS 800 (Fa. Finnigan, Hemel Hempstead, UK) zum Einsatz, womit alle Proben und Standards gemessen wurden (ebenfalls Freising). Verwendet wurde in allen Fällen eine DB5-ms Säule (J & W, Fa. Agilent), Länge 30 m, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,25 μm . Als Trägergas wurde Helium (He 5.0, Fa. Messer Griesheim, Krefeld) verwendet.

Temperaturprogramm

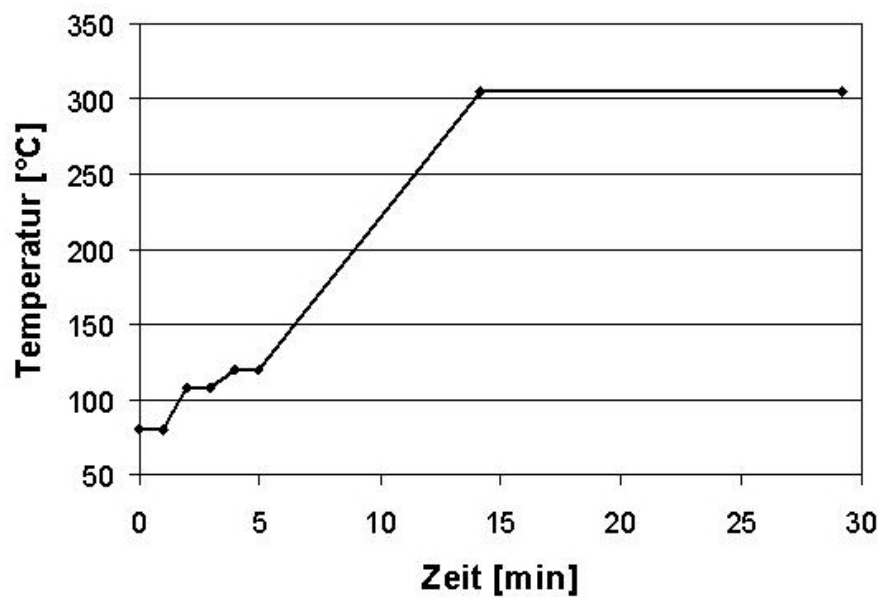
Das von mir gewählte Temperaturprogramm (Tab. 5.10 und Abb. 5.11) beruht auf einer Herstellerempfehlung (Fa. Agilent) und wurde hinsichtlich Ausheizzeit und Trennung der PAK in möglichst kurzer Zeit bei guter Peakform optimiert. Der Gasfluß beträgt konstant $1,5 \text{ ml min}^{-1}$, die Injektor-Temperatur 280°C , Interface 320°C , Vakuum 56 mtorr. Einspritzvolumen 1 μl , splitless.

Massenfenster

Da im verwendeten Massenspektrometer zu einem Zeitpunkt stets nur 1 Masse gemessen werden kann, müssen zur Detektion verschiedener Massen in schneller Folge die elektrischen und magnetischen Felder geändert werden, die zeitliche Auflösung ist begrenzt. Bei

Tabelle 5.10: Temperaturprogramm für MS Voyager

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Zeit [min]	Heizrate [$^{\circ}\text{C min}^{-1}$]
80	1	-
	0,93	30
108	1	-
	1	12
120	1	-
	9,25	20
305	15	-

**Abbildung 5.11:** Temperaturverlauf der GC-Säule zur PAK-Messung

der Suche nach bekannten Substanzen beschränkt sich die Betrachtung auf wenige Massen (Tab. 5.11), meist die Atommasse des Analyten (bei der Ionisierung entstehen jedoch weitere Bruchstücke, die bei der Identifizierung/Quantifizierung helfen können). In komplexen Proben beziehungsweise bei ungeeigneter Aufarbeitung können theoretisch Substanzen auftreten, die gleiche Masse und Retentionszeit wie die Analyten besitzen. In einem Massenfenster werden mehrere zeitnah aufeinanderfolgende Massen zusammengefaßt und in Zyklen immer wieder detektiert. Die dwell time ist hierbei die Zeitspanne, während der eine bestimmte Masse beobachtet wird.

Tabelle 5.11: Massenfenster für PAK-Messung mit MS Voyager

detektierte Massen [<i>amu</i>]	Startzeit [<i>min</i>]	dwell time [<i>ms</i>]
128, 136	5,00	50
152, 153, 154, 160	8,00	50
165, 166	9,41	50
178, 188	10,61	50
202, 212	12,01	50
228, 240	13,81	50
252, 264	15,21	50
276, 278, 288	17,80	50

5.5.4 GC-MS Datenaufbereitung

Proben, Standards und Blindwerte werden automatisch mit dem Programm Voyager Masslab 1.4V integriert (Fa. Finnigan). Bei Bedarf erfolgt manuelles Nachintegrieren. Vor allem bei BghiPER und BaPYR entsteht ein Nebenpeak des deuterierten Standards (ca. 1 % der deut. Fläche) mit der Masse des zugehörigen undeuterierten PAK. Da deuterierte und undeuterierte PAK zeitnah an den Detektor gelangen, überlagern sich die Signale des Analyten und des Standard-Nebenpeaks. Der Nebenpeak wird manuell abgezogen. Insbesondere bei Proben mit geringen PAK-Gehalten könnte sonst ein großer relativer Fehler auftreten.

Benzo(b)-, -(j)- und -(k)fluoranthren besitzen sowohl gleiche Masse als auch gleiche Retentionszeit und können daher nicht getrennt werden, ebenso Benzo(a)- und Benzo(e)pyren. Auch für Benzo(a)anthracen, Chrysen und Triphenylen ist dies nicht möglich [Pichler, 1995], konnte allerdings mangels Einzelstandards von mir nicht überprüft werden. Meßwerte, die von der stoffspezifischen, über alle Messungen von Standards gemittelten Retentionszeit abweichen (Tab. 6.1), werden aussortiert. Vor weiteren Berechnungen werden von den gemessenen Flächen der Proben die gemittelten Flächen der zugehörigen Blindwerte abgezogen.

5.6 Weitere Messungen

Photometer

Aromatische C-C Bindungen haben ein Absorptionsmaximum für Licht im Wellenlängenbereich von 254 nm. PAK und viele natürliche Verbindungen, die sich als gelöster organischer Kohlenstoff (DOC, dissolved organic matter) im Bodenwasser finden, besitzen Doppelbindungen. Diese Tatsache wird z.B. in der Trinkwasseraufbereitung genutzt, indem durch UV-Bestrahlung geringe Reste schädlicher Verbindungen zerstört werden. Lehto et al. [2000] fanden eine schnelle Photolyse von PAK bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm. Nach DIN 38404 C3 dient eine Absorptionsmessung bei 254 nm zur Abschätzung des Gehaltes an organischen Verbindungen im Wasser (unter 250 nm stört die Absorption von Nitrat, ab etwa 300 nm beginnen Emissionsspektren der PAK). Mit einem UV-Vis-Photometer Cary 100 Conc (Fa. Varian, Palo Alto, California, USA) wurde die Absorption der gefilterten wässrigen Proben (0,45 μ m, Cellulosenitrat, Ø25 mm, Fa. Sartorius, Göttingen) bei 254 (s. oben) und 436 nm (DIN 38404 C1, Gelbfärbung, ursprünglich auf Kläranlagenauslauf ausgelegt) bestimmt, außerdem bei 860 nm die Trübe der ungefilterten Proben (DIN 38404 C2). Als Nullpunkt dient vollentsalztes Wasser, bei Luftblasenbildung am Küvettenrand wird die Küvette blasenfrei neu befüllt und gemessen.

Unmittelbar vor Bestimmung der Trübe werden die Proben 7 s von Hand geschüttelt, unverzüglich in die Küvette gefüllt und gemessen (Averaging Time 1 s, 1,5 nm SBW), da bei diesen ungefilterten Proben die größeren Partikel sehr rasch sedimentieren. Jede Küvette wird zur groben Kontrolle ohne erneutes Schütteln sofort noch einmal gemessen, nur der erste Wert findet Verwendung.

Elektroden und Leitfähigkeitsmessung

Um eine Verfälschung der Meßergebnisse durch Elektrodenbluten zu verhindern, wurde zunächst die elektrische Leitfähigkeit der Proben ermittelt (Cond 315i und TetraCon 325 mit Durchflußzelle, Fa. WTW, Weilheim), danach der pH-Wert mit einer Standard-Einstabelektrode (Fa. Ingold/Mettler-Toledo, Giessen; sowie pH91, Fa. WTW), Ablesung nach 3 Minuten Einwirkzeit. Zuletzt wurde für alle Proben der Chloridgehalt (den ich mit der Aktivität gleichsetze) mit einer Chlorid-Elektrode (Orion 9671BN1 Ionplus, Fa. Fisher Scientific, Hampton, New Hampshire, USA) bestimmt, ebenfalls nach 3 Minuten Einwirkzeit.

DOC-Messung

1 ml oder 2 ml (je nach Intensität der Färbung) der gefilterten Wasserproben (Cellulosenitrat 0,45 μ m, Fa. Sartorius) wurden hierzu mit ca. 20 μ l Salzsäure 10 % versetzt und mit Millipore zu 5 ml ergänzt und gemessen. Der DOC wurde als nicht ausblasbarer Gesamtkohlenstoff bei 680 °C bestimmt (TOC 5050 mit Autosampler, Fa. Shimadzu, Kyoto, Japan). Nach Gerätedefekt mußten die 4 Lysimeterproben 316 - 320 extern gemessen werden (Zentrale Analytik des BITOEK, Bayreuth).

Gerätereinigung

Luerlockhähne und Kanülen wurden vor und nach jedem Einsatz mit 0,5 ml Toluol und 0,5 ml Aceton gespült. Spritzen wurden vor und nach Gebrauch mit je 5 kompletten Volumina Toluol und Cyclohexan gespült. Glas- und Edelstahlgeräte wurden je 3x mit Ethyla-

cetat und Aceton (technisch) gespült, nach Abdampfen bei 95 °C spülmaschinengespült (Wasser, 2x Vollentsalztes Wasser) und schließlich mindestens 12 h bei 300 °C ausgeheizt (Glasfaserfilter wurden nur ausgeheizt).

5.7 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien, mit Ausnahme der Standards (Tab. 5.12), wurden von der Fa. VWR (Nürnberg) / E. Merck (Darmstadt) bezogen. Die Lösemittel hatten GC-Reinheit (Suprasolv), mit Ausnahme des Diethylethers (p.a. 99,5 %). Alle Salze zum Ansatz der Perkolationslösungen waren von der Reinheit p.a.

Tabelle 5.12: Bezugsquellen und Gehalte der Standards

Standard	Quelle	Konzentration [$\mu\text{g ml}^{-1}$]	Toleranz [%]
16 EPA Priority PAHs in Toluol	Promochem, Wesel	100	1
PAH SurrogateCocktail	CIL, Andover, USA	200	10
Benz(a)Anthracene-D12	Supelco, Bellefonte, USA	2000	10

Tabelle 5.13: Zusammensetzung Wiederfindungsstandard Surrogate-Cocktail (Cambridge Isotope Laboratories), Fehler ± 10 %

Stoff	Konzentration [$\mu\text{g ml}^{-1}$]
Acenaphtylen D8	197,6
Benzo[a]pyren D12	202,3
Benzo[g,h,i]perylen D12	195,7
Fluoranthren D10	203,1
Naphthalin D8	203,1
Phenanthren D10	200,8
Pyren D10	197,3

Tabelle 5.14: Zwischenverdünnungen der Standards, der Fehler beträgt etwa 1 %

Standard	Konzentration [$\mu\text{g ml}^{-1}$]
16 EPA Priority PAHs	2
PAH SurrogateCocktail	10
Benz(a)Anthracene-D12	20 und 5

Als Endverdünnung zur Messung diene eine Mischstandardreihe mit 10, 20, 50, 100, 200 ng EPA-Standard und je 400 ng BaANT-D12 und PAK-SurrogateCocktail pro Milliliter (Fehler gegen Zwischenverdünnung (Tab. 5.14) etwa 1 %).

Kapitel 6

Ergebnisse und Diskussion

Alle Ergebnisse und Schlußfolgerungen basieren auf einer guten Analytik. Deshalb stelle ich zuerst die Resultate der von mir eingesetzten PAK-Analytik vor und unterziehe sie einer kritischen Bewertung. Im darauf folgenden Abschnitt präsentiere und diskutiere ich die Ergebnisse der Säulenversuche. Abschließend gehe ich auf die Lysimeterstudie ein.

6.1 Analytik

6.1.1 Retentionszeiten der PAK

Die gemessenen Retentionszeiten (Tab. 6.1) liegen jeweils in engen zeitlichen Grenzen, bei BaANT ist die Spanne etwas größer, da CRY (bei der Entwicklung des Temperaturprogrammes in Bayreuth) nicht eindeutig von BaANT unterschieden werden konnte. BaANT und CRY sind zusammengefaßt, es handelt sich um ein zweigipfliges Signal. Je nachdem, welcher Stoffanteil größer ist, erhält man die eine oder andere Retentionszeit und somit eine höhere Standardabweichung. Da die Wiederfindung für NAP-D8 zu gering ist, nehme ich NAP und NAP-D8 von der weiteren Erörterung aus, nicht ohne an dieser Stelle die ungefähre Retentionszeit anzugeben. INDPYR und DBahANT waren überwiegend nicht nachweisbar, so daß ich diese Stoffe ebenfalls nicht betrachte.

6.1.2 Blindwerte, Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Als Nachweisgrenze (NG) nach guter Laborpraxis ist das Mittel der Blindwerte zuzüglich der dreifachen Standardabweichung des Gerätegrundrauschens definiert. Das Grundrauschen des verwendeten GC-MS ist gegenüber den gemessenen Blindwerten so gering, daß es nicht quantifizierbar und damit zu vernachlässigen ist. Pichler [1995] und Leichtle [1997] bestimmten für PAK eine Nachweisgrenze von 2-3 pg μl^{-1} im Probengefaß zur Zeit der Messung. Die von mir ermittelten Blindwerte liegen mit 0 bis 7,5 pg μl^{-1} im gleichen Bereich (Abb. 6.1). Eine Ausnahme bilden die höheren Werte für PHE, FLU und FLA bei Spülung der Säule mit Millipore-Wasser beim Test des Experimentaufbaus.

Die Bestimmungsgrenze (BG) ergibt sich nach guter Laborpraxis aus den Blindwerten zuzüglich sechsfachem Gerätegrundrauschen. Nach dieser Definition entspricht sie faktisch dem Blindwertmittel bzw. der NG, da das Gerätegrundrauschen extrem gering ist. Zur genauen Festlegung der BG dient die statistische Auswertung von Verdünnungsreihen, auf die ich im Rahmen meiner Arbeit verzichte. Bei der Messung von Proben in verschiedenen

Tabelle 6.1: Gemittelte Retentionszeiten der PAK, für NAP und NAP-D8 nur ungefähre Werte

Analyt	Retentionszeit [<i>min</i>]	Standardabweichung [<i>min</i>]
NAP-D8	6,120	n.b.
NAP	6,170	n.b.
ACY-D8	8,837	0,003
ACY	8,866	0,004
ACE	9,120	0,004
FLU	9,856	0,007
PHE-D10	11,109	0,003
PHE	11,140	0,003
ANT	11,207	0,003
FLA	12,648	0,003
FLA-D10	12,623	0,003
PYR-D10	12,905	0,003
PYR	12,928	0,005
BaANT-D12	14,377	0,002
BaANT	14,427	0,031
Bb _{jk} FLA	15,881	0,016
BaPYR-D12	16,364	0,004
BaPYR	16,407	0,005
BghiPER-D12	19,317	0,006
BghiPER	19,394	0,008

Matrices verwende ich zusätzlich zu den Blindwertmitteln eine visuell aus den Chromatogrammen abgeleitete BG. Teilweise sind kleine Peaks noch gut quantifizierbar, teilweise sind auch größere Peaks verrauscht oder tailen. Die gerundete visuelle BG ergibt sich dann aus Mittelung der Signalfäche von Proben ($n \geq 5$) niedrigster Gehalte (Tab. 6.2), wobei ich die Mindestgröße der Peaks dieser Proben so festlege, daß die Mindestpeakhöhe ca. dreimal so hoch wie die benachbarter Peaks von Störstoffen ist und benachbarte Peaks noch gut abtrennbar sind. Teilweise deckt sich diese visuelle BG bereits mit dem Blindwertmittel, in einigen Fällen sind die Blindwertmittel aber deutlich kleiner als visuell sinnvoll integrierbare Peaks von Proben mit Störpeaks. Um auf der sicheren Seite zu sein, wähle ich als tatsächliche BG den jeweils größeren Wert aus Blindwertmittel und visueller BG. Die BG ergibt sich als dimensionsloses Integral der Signalintensität über die Signaldauer. Für deuterierte PAK erübrigt sich die Angabe einer NG oder BG, da diese Substanzen den Proben stets in hohen Konzentrationen zugesetzt werden, das Hintergrundrauschen extrem gering ist und Störpeaks fehlen.

6.1.3 Unterschiede der Aufreinigungsverfahren

Zur Aufreinigung einer Lysimeterwasserprobe (s. 5.5.1) testete ich zwei Varianten (je vier Parallelen): Nachspülen der SPE-Kartuschen mit Millipore nachdem die Probe die Kartusche vollständig passiert hatte sowie Aufreinigung mit Silica/Alox-Säulen; zum Vergleich

Tabelle 6.2: Bestimmungsgrenzen für die betrachteten PAK (Werte als Signalfäche)

Substanz	gewählte BG [–]	Blindwertmittel [–]	BG visuell [–]
ACE	9735	9735	5000
ACY	6514	6514	5000
ANT	10000	1746	10000
BaANT+CRY+TriPHE	6646	6646	5000
BaPYR	5000	511	5000
BbjkFLA	3500	0	3500
BghiPER	3500	267	3500
FLA	12000	5999	12000
FLU	12000	10012	12000
PHE	11547	11547	10000
PYR	10000	6262	10000

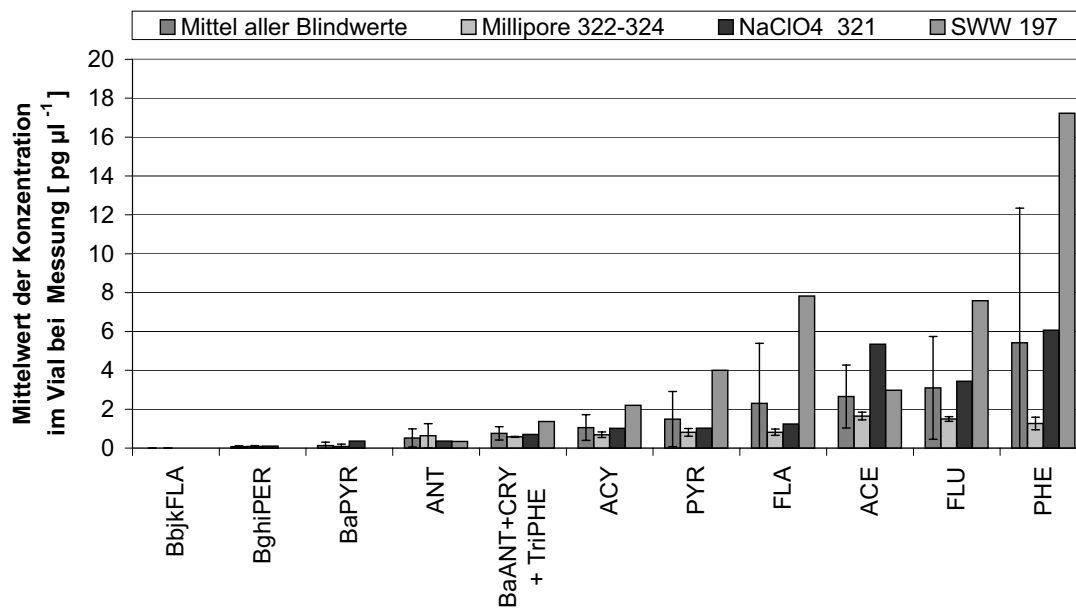


Abbildung 6.1: Blindwerte: Konzentrationen im Vial bei Messung. Millipore 322-324 bezeichnet den Blindwert bei Aufarbeitung von ca. 400 ml Millipore mit SPE-Kartuschen, NaClO₄ 321 einen Blindwert für die Standardperkolationslösung und SWW 197 den Blindwert zum Test des Experimentaufbaus. Fehlerbalken bezeichnen die Standardabweichung

blieben vier Parallelen unbehandelt. Die größte Präzision und höchste Wiederfindung erreichte ich beim Nachspülen der SPE-Kartuschen mit Millipore (Abb. 6.2). Die geringste Präzision weist die Aufreinigung über Silica/Alox-Säulen auf (bei höchstem Aufwand). Einen weiteren Vergleich möchte ich mit Blindwerten ziehen: Das Millipore-Wasser (drei Parallelen) wurde wie die ungereinigten Proben aufgearbeitet, trotzdem ist die Wiederfindung deutlich geringer. Ich vermute, daß ein lösungsvermittelnder Effekt der im Lysimeterwasser enthaltenen Substanzen (DOC) Verluste des Wiederfindungsstandards durch Sorption an Gefäßwände bzw. irreversible Sorption an die SPE-Kartuschenfüllung verhindert. Die Unterschiede in der Wiederfindung bei der Lysimeterprobe sind nicht sehr groß.

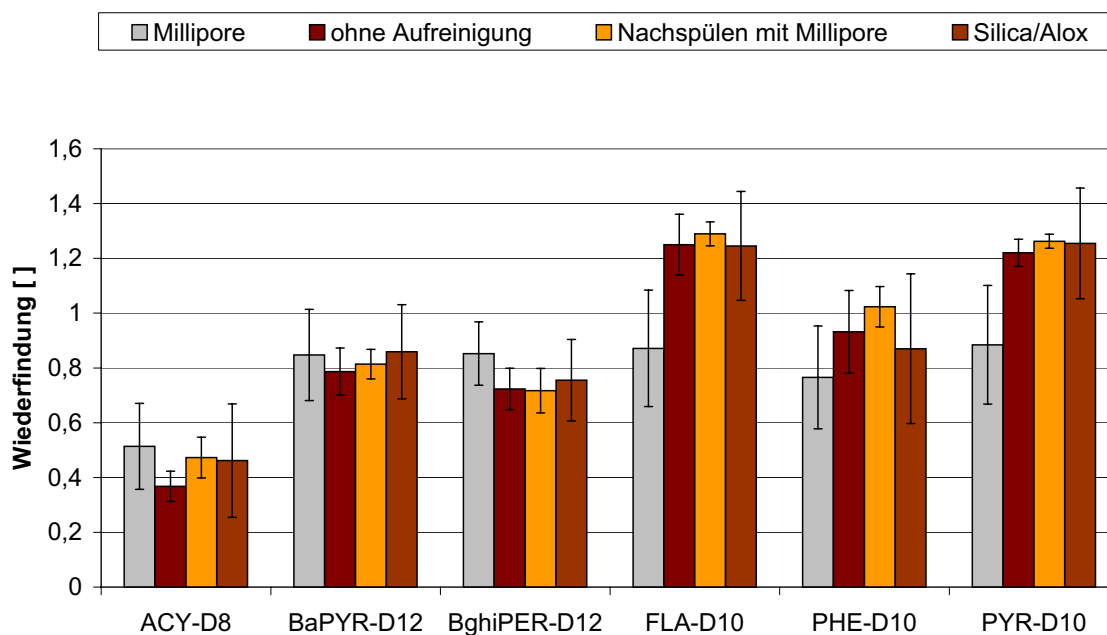


Abbildung 6.2: Vergleich der Wiederfindung (geteilte Lysimeterwasserprobe) bei aufgereinigten und ungereinigten Proben sowie bei Millipore-Wasser; Fehlerbalken: Standardabweichung, n=4

6.1.4 Test der Verluste beim Einengen

Der Verlust von Analyten beim Einengen am Rotationsverdampfer wurde mit sechs Parallelen quantifiziert (s. 5.5.1). Trotz Abwesenheit von Toluol ist die Wiederfindung meistens sogar größer als 100 % (Abb. 6.3). Verluste beim Einengen sind also eher zu vernachlässigen.

6.1.5 Test von Aufbau und online-Extraktion

Zum Test von Matrix- und Sorptionseffekten wurde eine gespikete Lysimeterwasserprobe nach Kontakt mit der leeren Bodensäule beprobt (s. 5.3.1). Die Wiederfindungen sind extrem niedrig (Abb. 6.6), steigen jedoch im Verlauf des Ausflusses an (Abb. 6.4). Niedermolekulare PAK weisen deutlich höhere Wiederfindungen auf als höhermolekulare.

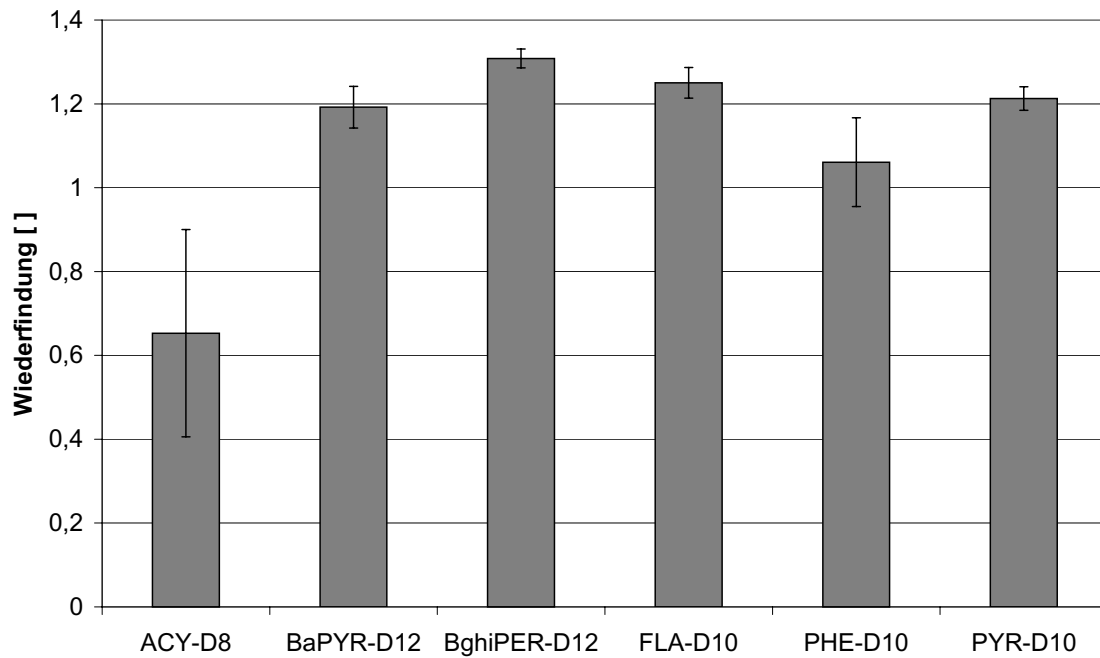


Abbildung 6.3: Wiederfindung bei Einengen von mit Wiederfindungsstandard versetztem Lösemittel am Rotationsverdampfer mit Standardabweichung als Fehlerbalken, n=6

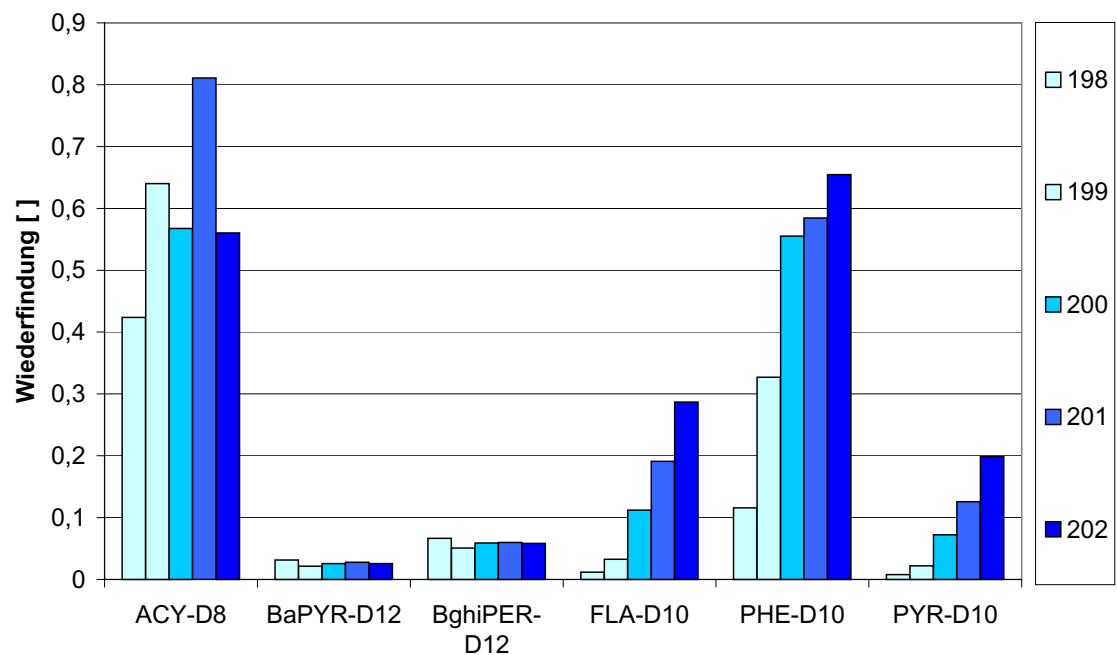


Abbildung 6.4: Anstieg der Wiederfindung bei Test des Aufbaus von Probe 198-202

6.1.6 Magnetrührer und Kreislaufgefäß

Bei der Extraktion von Magnetrührstab und Glasgefäß der Kreislaufphase (s. 5.3.3) sind PAK bei hoher Wiederfindung (Abb. 6.5) nicht nachweisbar, der Verlust von Analyten durch Sorption ist zu vernachlässigen.

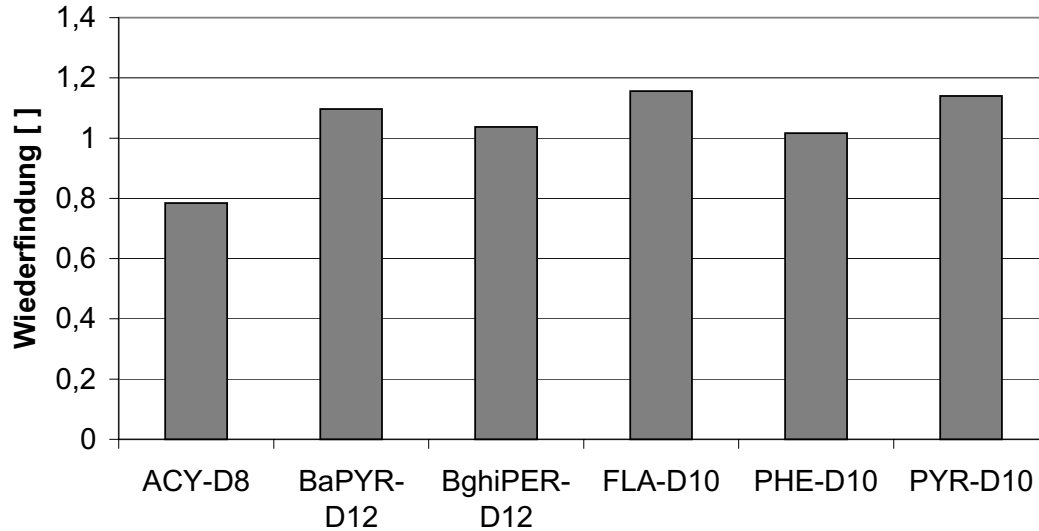


Abbildung 6.5: Wiederfindung bei Extraktion des in der Kreislaufphase verwendeten Magnetrührstabes und Glasgefäßes

6.1.7 Wiederfindung bei verschiedenen Matrices

Die Wiederfindung liegt meist über 80 % (außer für das leichter flüchtige ACY-D8; Abb. 6.6). Im ersten Säulenexperiment ist sie stets größer als im zweiten. Gefilterte Lysimeterproben weisen die geringste Wiederfindung auf. Zur Wiederfindung beim Test des Aufbaus siehe 6.1.5.

6.1.8 Parallelbestimmung PAK-Gehalt einer Lysimeterprobe

Die Gehalte der Lysimeterprobe sind für alle Aufreinigungsmethoden fast identisch und schwanken stark (Abb. 6.7).

6.2 Analytik - Diskussion

Die Blindwerte bzw. Nachweis- und Bestimmungsgrenze meiner Arbeit stimmen mit anderen im Labor des Lehrstuhls Bodenkunde an der UBT durchgeführten Analysen überein (mit genügend hohem Aufwand ließe sich die Grenze auch noch nach unten drücken). Auch die Bestimmungsgrenzen kommerzieller Anbieter wie der Fa. Orgalab (Zirndorf) oder Fa. AUA (Jena) liegen mit ca. 10 ng l^{-1} für PAK in Wasser nicht niedriger. Hinzukommt, daß

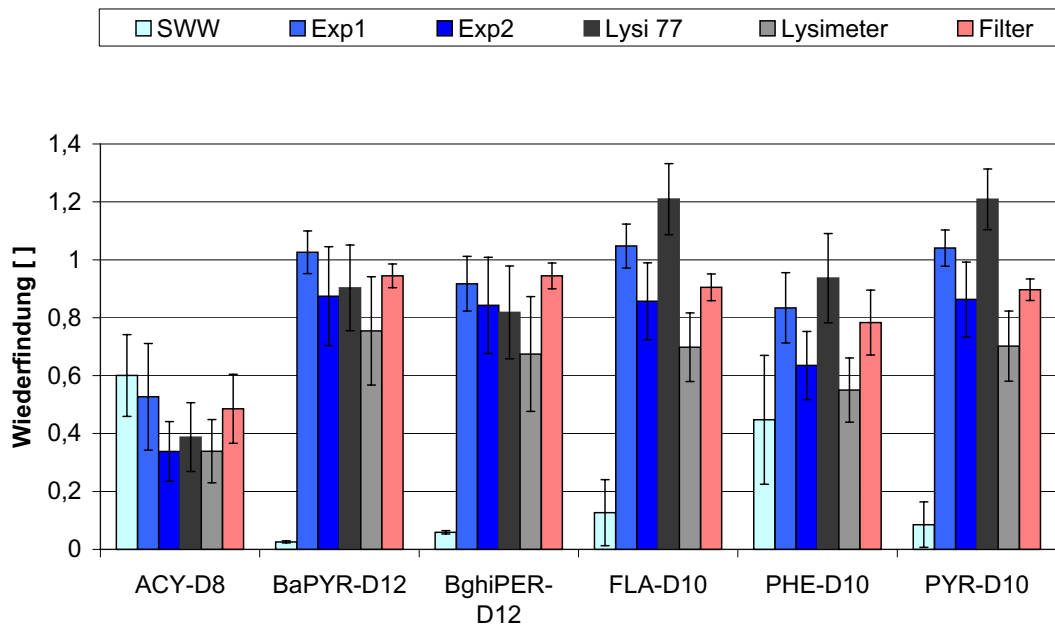


Abbildung 6.6: Mittlere Wiederfindung bei verschiedenen Matrices. SWW bezeichnet den Test des Aufbaus und dient nur zum Vergleich. Exp1 und Exp2 stehen für die Säulenexperimente ($n=51$), Lysi 77 für den Mittelwert der verschiedenen Aufreinigungsverfahren einer ungefilterten Lysimeterprobe ($n=12$). Lysimeter bezeichnet das Mittel aller Lysimeterproben (außer Lysi 77, $n=17$) und Filter zeigt die mittlere Wiederfindung bei Aufarbeitung der Filter ($n=15$). Fehlerbalken stehen für die Standardabweichung

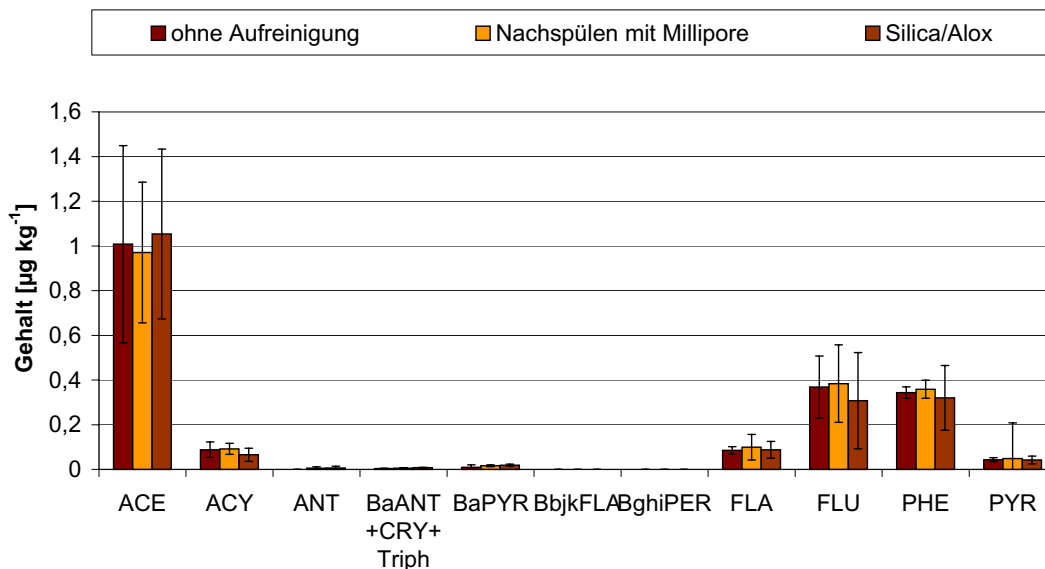


Abbildung 6.7: PAK-Gehalte einer ungefilterten Lysimeterprobe bei verschiedenen Aufreinigungsmethoden mit Standardabweichung ($n=4$)

kommerzielle Analytiklabore normalerweise einen Liter Wasser analysieren. Die von mir untersuchten Volumina betrugen hingegen teilweise weniger als 0,1 l.

6.2.1 Erhöhte Blindwerte durch Zigarettenrauch

Die erhöhten Werte beim Test des Säulenaufbaus für FLA, FLU und PHE könnten eventuell durch Verunreinigungen in der Luft erklärt werden, da sich einige Mitarbeiter direkt nach dem Genuß einer Zigarette im Labor aufhielten. Li et al. [2003] fanden im Rauch einer Zigarette größere Mengen PAK (Tab. 6.3). Normiert man alle PAK-Massen auf die Masse von PHE, erhält man eine Art Fingerabdruck, das PAK-Spektrum von Zigarettenrauch. Der Vergleich des Fingerabdruckes des von Li et al. [2003] untersuchten Zigarettenrauches stimmt näherungsweise mit dem Fingerabdruck meines Blindwertes überein (Abb. 6.8). FLU ist nicht krebserregend und wird wahrscheinlich deshalb selten im Zigarettenrauch bestimmt, ich konnte hierzu keine Angaben finden. Bei der Spurenanalytik sollte stets mit unkontaminierter Kleidung gearbeitet werden und Einträge durch Zigarettenrauch vermieden werden. Hier wird sehr schön deutlich, daß sich die PAK-Analytik meiner Arbeit im absoluten Spurenbereich bewegt und kleinste Verunreinigungen störend wirken.

Tabelle 6.3: PAK im Rauch einer Zigarette, Auswahl aus Daten von Li et al. [2003]

Analyt	minimale Masse [μg]	maximale Masse [μg]
PHE	0,2	0,4
FLA	0,06	0,15
PYR	0,045	0,14
BaPYR	0,009	0,04

6.2.2 Vergleich der Aufarbeitungsmethoden

Als präziseste Aufarbeitungsmethode erwies sich das Nachspülen der SPE-Kartuschen mit Millipore (Abb. 6.2). Diese Art der Aufreinigung empfehle ich für zukünftige PAK-Analytik mit SPE-Kartuschen. Wegen Ausfalls des GC-MS am Lehrstuhl für Bodenkunde, UBT, konnte ich meine Proben erst nach Beginn der eigentlichen Experimente mit genügend hoher Genauigkeit am Lehrstuhl für Bodenkunde der TUM messen, um einen quantitativen Vergleich der Aufreinigungsmethoden anstellen zu können. Deshalb verzichtete ich auf die Aufreinigung. Wünschenswert ist grundsätzlich ein funktionierender Gerätepark, mit dem alle Proben in einem Durchgang gemessen werden können.

6.2.3 Hohe Wiederfindung

Wiederfindungen größer als 80 % sind in der Spurenanalytik ein gutes Ergebnis (Abb. 6.6). In einer Zusammenstellung der Wiederfindungen verschiedener Arbeiten am Lehrstuhl für Bodenkunde, UBT, von Leichtle [1997, S. 25] liegen die Wiederfindungen für deuterierte PAK zwischen 44 und 83 %. Aus Rücksicht auf Umwelt und Gesundheit kann also durchaus Cyclohexan statt n-Hexan Verwendung finden. Die relativ leichtflüchtigen PAK weisen geringere Wiederfindungen auf. Die größten Verluste vermute ich während

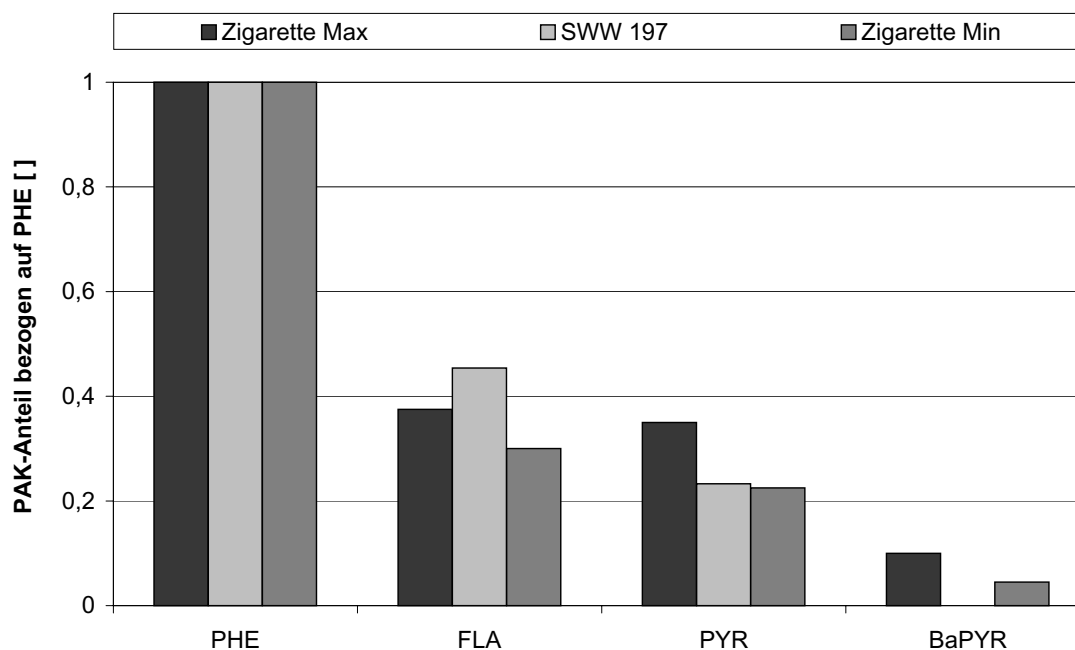


Abbildung 6.8: Vergleich der Spektren von Zigarettenrauch nach Li et al. [2003] und des Blindwertes SWW 197, alle normiert auf PHE

der Gefriertrocknung, zur Überprüfung und Optimierung müßten hier weitere Aufarbeitungsstandards zugesetzt werden. Gefilterte Lysimeterproben weisen die geringste Wiederfindung auf. Eventuell, weil ein Großteil der Kolloide nach der Filterung beim Spiken nicht mehr als Sorptionspartner zur Verfügung steht und die deuterierten PAK sich leichter irreversibel an die SPE-Kartuschen binden können. Die hohen Wiederfindungen der ungefilterten, mehrfach mit verschiedenen Methoden gereinigten Lysimeterprobe (Lysi 77) spricht dafür. Die Ursachen der systematisch geringeren Wiederfindung in Exp2 gegenüber Exp1 konnte ich nicht finden.

Test des Aufbaus

Die niedrige Wiederfindung beim Test des Experimentaufbaus kommt nicht durch die vergessene Zugabe von Toluol bei der Aufarbeitung zustande (vgl. 6.1.4). Um den Anstieg der Wiederfindung mit der Zeit bzw. dem ausgeflossenen Volumen zu erklären, stelle ich folgende Hypothese auf: Wahrscheinlich befindet sich der größere Anteil der PAK an der Grenzfläche Wasser/Luft in der Säule und steht in Wechselwirkung (ob ein Gleichgewicht vorliegt, müßte untersucht werden) mit der wässrigen Phase. Mit zunehmendem Ausfluß wird das Wasservolumen in der Säule kleiner, das Verhältnis von Oberflächenfilm zu Wasservolumen also größer. Damit reichern sich die PAK im Oberflächenfilm an, durch Wechselwirkungen steigt auch die Konzentration in der wässrigen Phase und somit im Ausfluß. Ein Indiz für meinen Erklärungsansatz ist die Tatsache, daß die Wiederfindung mit zunehmender Wasserlöslichkeit der PAK ansteigt und für die hochmolekularen PAK BghiPer-D12 und BaPYR-D12 auf konstant niedrigem Niveau verharrt (stärker hydrophobe Verbindungen

verbleiben eher im Oberflächenfilm). Ein Teil der PAK wird wohl auch an den Säulenwänden, der porösen Platte und den Kapillaroberflächen sorbieren.

Von Bedeutung für die Säulenexperimente ist die niedrige Wiederfindung beim Test des Aufbaus nicht. Bei den eigentlichen Säulenexperimenten liegt im wesentlichen ein 2-Phasen-System vor, Luft/Wassergrenzflächen treten nicht auf, es dominieren Wechselwirkungen zwischen Wasser und Partikeln (eventuell auch Mizellen). Durch die dem eigentlichen Säulenexperiment vorgeschaltete Kreislaufphase werden mögliche Adsorptionsstellen für PAK an Säulenwand und poröser Platte abgesättigt. Gegenüber den vom Bodenmaterial zur Verfügung gestellten Sorptionsplätzen dürfte die Zahl der Sorptionsplätze von Säule und poröser Platte gering sein.

6.3 Ergebnisse der Säulenversuche

6.3.1 Darstellung der Ergebnisse

Bei Auftragung von tatsächlich perkolierten PV gegen Konzentration des Säuleneluates tritt durch die geringfügige Abweichung der Fließgeschwindigkeiten vom Sollwert eine Verschiebung von 0,5 PV über die gesamte Versuchsdauer auf. Da sich die Änderung der Randbedingungen am Sollwert der Fließgeschwindigkeiten orientierte, scheint sich z.B. die Temperaturerhöhung verzögert auszuwirken. Bei Darstellung von perkolierten PV gemäß Sollwert treten Änderungen der Randbedingungen in der Grafik zeitgleich auf und Exp1 und Exp2 können besser verglichen werden. Ich bevorzuge zum Vergleich der beiden Experimente daher die Darstellung von dem Sollwert entsprechenden PV (Fehler konstant +2 %). Die Kreislaufphase (9 PV) ist nicht abgebildet, da in diesem Abschnitt des Experimentes keine Meßwerte gewonnen werden konnten.

Um die Unterschiede zwischen Konzentrationsverlauf und Quellstärke zu verdeutlichen, stelle ich Abbildungen mit beiden Werten für ausgewählte PAK einander gegenüber. Da die Fließgeschwindigkeit in einem Experiment nur zwischen null (Flußunterbrechung) und einem festen Wert pendelt, ist die Quellstärke innerhalb eines Experimentes proportional zum Konzentrationsverlauf und verhält sich identisch, wenn von relativem Ansteigen oder Abfallen die Rede ist. Mit einem vertikalen Pfeil und STOPP sind die Flußunterbrechungen markiert, die Perkolation mit Millipore und der Temperaturwechsel mit horizontalen Pfeilen.

6.3.2 Chlorid, pH, elektrische Leitfähigkeit: Offline Messungen

Nach der Kreislaufphase sinkt die Chloridkonzentration in beiden Experimenten auf etwa ein Zehntel des Ausgangswertes (Abb. 6.9). Zur Aufnahme einer DBK wurde in Exp1 nach 3 PV mit 0,02 molarer NaCl-Lösung perkoliert, was im weiteren Verlauf zu erhöhter Chloridkonzentration von Exp1 gegenüber Exp2 führt. Chlorid wird also gespeichert und langsam wieder freigesetzt (Retardation). Die Anfangskonzentration liegt nur eine Größenordnung unter der Konzentration der NaCl-Lösung. Kleinere Konzentrationserhöhungen (z.B. Exp1 zwischen den Flußunterbrechungen) zeichnen kurze, durch Wartungsarbeiten bedingte Flußunterbrechungen (<1 h) nach. Gut zu erkennen ist der Einfluß der Flußunterbrechungen in Exp1, in Exp2 weniger deutlich. Perkolation mit Millipore führt zu einem leichten Konzentrationsanstieg bei Exp1, stärker ausgeprägt bei Exp2. Die Temperaturerhöhung verursacht keinen Effekt.

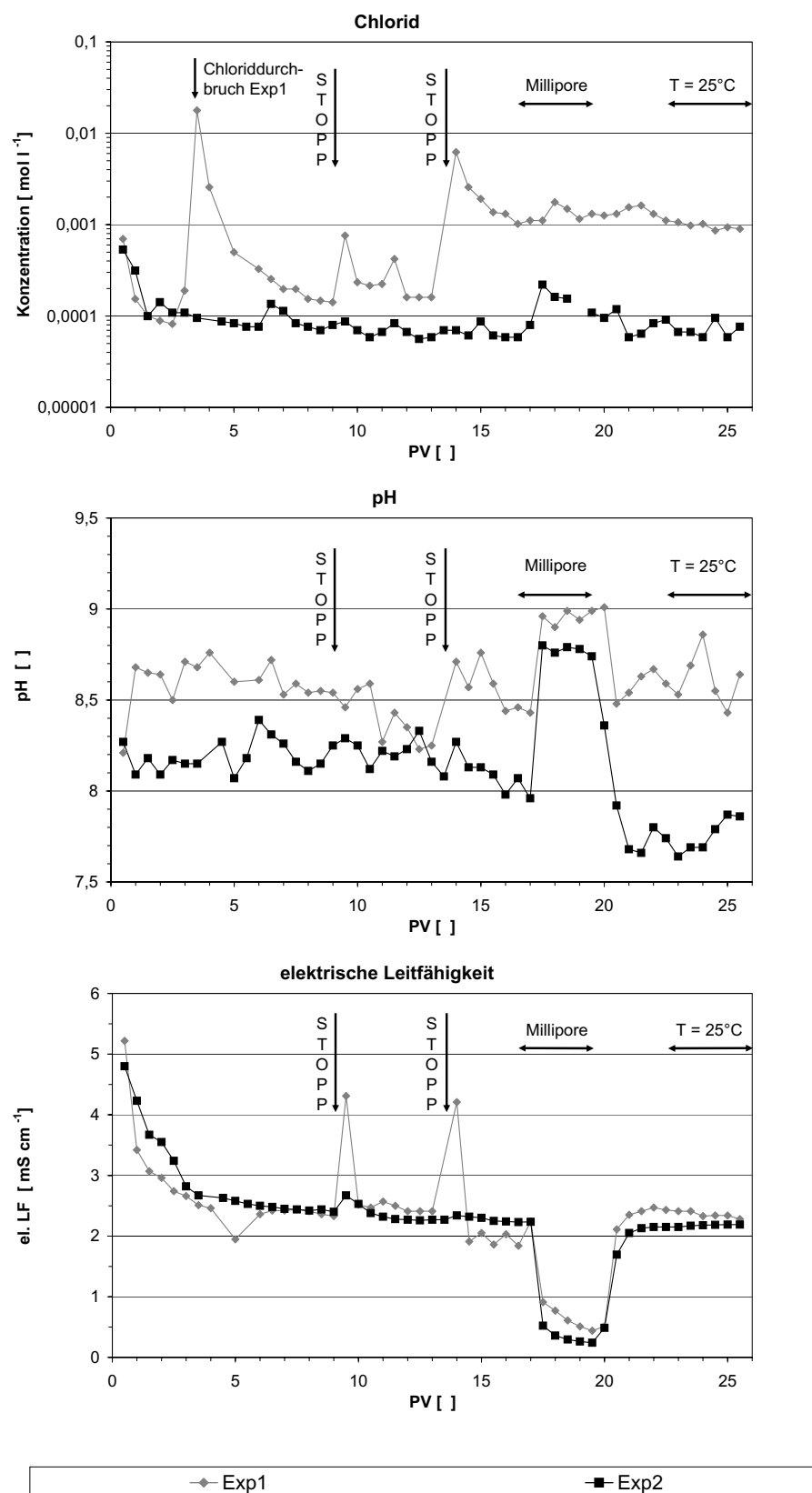


Abbildung 6.9: Verlauf von Chloridkonzentration, pH und elektrischer Leitfähigkeit in Exp1 und Exp2

Der pH schwankt um 8,5 (Exp1) bzw. 8,25 (Exp2). Bei Perkolation mit Millipore steigt er um ca. 0,5 bzw. 0,8 pH-Einheiten an (Abb. 6.9). Die Temperaturerhöhung führt zumindest kurzfristig zu einem Anstieg des pH.

Nach der Kreislaufphase liegt die elektrische Leitfähigkeit des Eluates bei ca. 5 mS cm^{-1} . Sie sinkt innerhalb von 3 PV auf ein Niveau knapp über dem Wert der Einflußlösung ($2,2 \text{ mS cm}^{-1}$). Der Einfluß der Flußunterbrechungen wird in Exp1 gut sichtbar, bei höherer Fließgeschwindigkeit ist nur die erste Flußunterbrechung zu erkennen (Abb. 6.9). Am Ende der Perkolation mit Millipore beträgt die Leitfähigkeit nur noch ca. $0,4 \text{ mS cm}^{-1}$ (Exp1) bzw. $0,2 \text{ mS cm}^{-1}$ (Exp2).

6.3.3 Chloriddurchbruch

Die Aufnahme der Chloriddurchbruchskurven mit online-Analytik war problematisch, da die Elektroden sich im Lauf der online-Messung mit einem Film organischer Substanz belegten, leckten und eine Eichung unter Durchflußbedingungen schwierig war, zudem die Ionenstärke über mehrere Größenordnungen schwankte und damit die Aktivitätskoeffizienten eigentlich nicht konstant sind. Abb. 6.10 zeigt die aufgenommenen Chloriddurchbrüche. Die Effluentkonzentration bildet meist kein Plateau auf dem Niveau der Einflußkonzentration, sondern liegt darüber oder darunter. Einem schnellen Anstieg der Effluentkonzentration auf 50 % der Einflußkonzentration innerhalb ca. 0,3 PV folgt ein langsamerer weiterer Anstieg, das Maximum wird erst nach weiteren ca. 1,4 PV erreicht. Der Rückdurchbruch verläuft ähnlich: Einem schnellen Abfall der Effluentkonzentration auf 50 % des Plateauwertes innerhalb von 0,3 PV folgt der Rückgang auf ein konstantes Niveau, das über der Konzentration vor Beginn des Hindurchbruches liegt, nach weiteren 1 bis 1,5 PV. Aus Abb. 6.9 wird deutlich, daß das Material Chlorid retardiert (nach den Flußunterbrechungen ist die Konzentration in Exp1 deutlich höher als vorher), was auch in Abb. 6.10 anhand der mit einer Flußunterbrechung aufgenommenen DBK 2 von Exp1 zu sehen ist.

6.3.4 Absorptionsmessungen und DOC

Die Absorption bei 860 nm (Trübe, Abb. 6.11) fällt innerhalb eines halben PV um den Faktor 10 (Exp2) bzw. 30 (Exp1). Danach zeigt sie Ausschläge nach oben und unten, die bei der geringeren Fließgeschwindigkeit stärker ausgeprägt sind. Ob die Flußunterbrechungen einen Anstieg der Trübe bewirken, kann deshalb nicht sicher bestimmt werden, zu vermuten ist es für die zweite Unterbrechung bei höherer Fließgeschwindigkeit. Einen Anstieg ruft in beiden Experimenten die Perkolation mit Millipore hervor (Exp1: Faktor 3, Exp2: Faktor 5). Ein Effekt der Temperaturerhöhung ist durch die Schwankungen nicht sicher identifizierbar.

Deutlich sind bei DOC sowie den Absorptionsmessungen bei 254 und 436 nm die Flußunterbrechungen zu erkennen (Abb. 6.11). Der DOC-Austrag geht im Verlauf beider Experimente stark zurück (Exp1: Faktor 20, Exp2: Faktor 40), auch nach 20 PV erreicht er noch beachtliche Werte von 20 (Exp1) bzw. 10 ppm (Exp2), die relativ konstant bleiben. Perkolation mit Millipore ruft bei DOC keine erkennbaren Effekte hervor, wohl aber bei den Absorptionsmessungen 254 und 436 nm, die um den Faktor 3 ansteigen. Der finale Temperaturanstieg führt zum Anstieg der Absorptionen bei 254 und 436 nm und dem DOC-Austrag in Exp2.

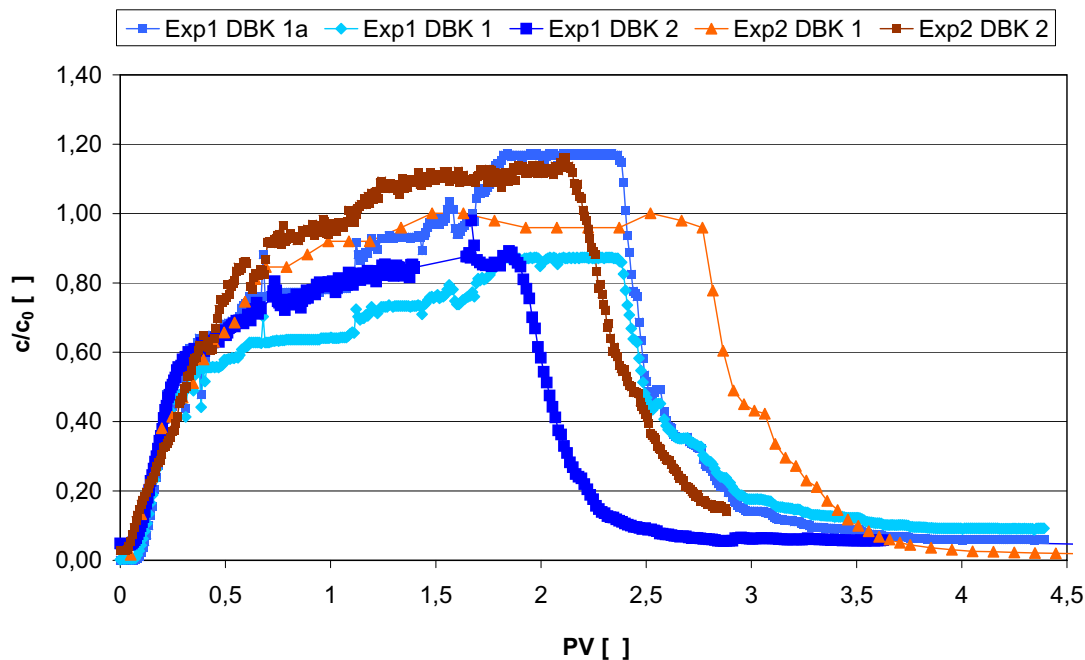


Abbildung 6.10: Chloriddurchbrüche in Exp1 und Exp2. Exp1 DBK 2 beinhaltet eine Flußunterbrechung nach 1,5 PV. Aufgetragen ist die Effluentkonzentration bezogen auf die Einflußkonzentration gegen Porenvolumen

6.3.5 3-Ring-PAK: ACE, ACY, ANT, FLU, PHE

Für ACE, ACY und FLU liegen die Konzentrationen in Exp1 und Exp2 meist sehr nahe beieinander (Abb. 6.12 und 6.13). Die Konzentration und Quellstärke der 3-Ring-PAK reagiert auf die Erhöhung der Temperatur mit einem leichten Anstieg (PHE und ANT in Exp1 deutlicher, Abb. 6.12 und 6.14). Vor allem bei ACE und ACY in Exp2 ruft die Perkolations mit Millipore deutliche Anstiege hervor. Die Quellstärken von ACE, ANT, PHE, FLU schwanken um ca. $1 \mu\text{g d}^{-1} \text{kg}^{-1}$ bei der höheren Fließgeschwindigkeit (ACY $0,1 \mu\text{g d}^{-1} \text{kg}^{-1}$, Abb. 6.15). In Exp1 fallen die Quellstärken bis zur Temperaturerhöhung ab (außer ACE) und liegen etwa bei ca. $0,1 \mu\text{g d}^{-1} \text{kg}^{-1}$ oder darunter.

6.3.6 4-Ring-PAK: BaANT, FLA, PYR

BaANT, FLA und PYR zeigen einen übereinstimmenden Verlauf von Konzentration (Abb. 6.16) und Quellstärke (Abb. 6.17), was bedingt durch ihre ähnliche Struktur zu erwarten ist. Zunächst bleiben die Konzentration bzw. Quellstärke konstant, wobei die Konzentrationen (und damit natürlich auch die Quellstärken) in Exp2 stets höher als in Exp1 sind. In dieser Phase dominiert PYR mit Konzentrationen von ca. $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, gefolgt von FLA (ca. $0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$) und BaANT (ca. $0,05 \mu\text{g kg}^{-1}$). Bis zum Einsetzen der Perkolations mit Millipore fallen die Konzentrationen minimal ab. Die Flußunterbrechungen rufen nur bei FLA und PYR bei der längeren Flußunterbrechung einen Effekt hervor. Perkolations mit Millipore führt zum Anstieg von Konzentration und Quellstärke. Bei der höheren Fließgeschwindigkeit ist der Anstieg stärker ausgeprägt (bis zum dreifachen der Werte vor

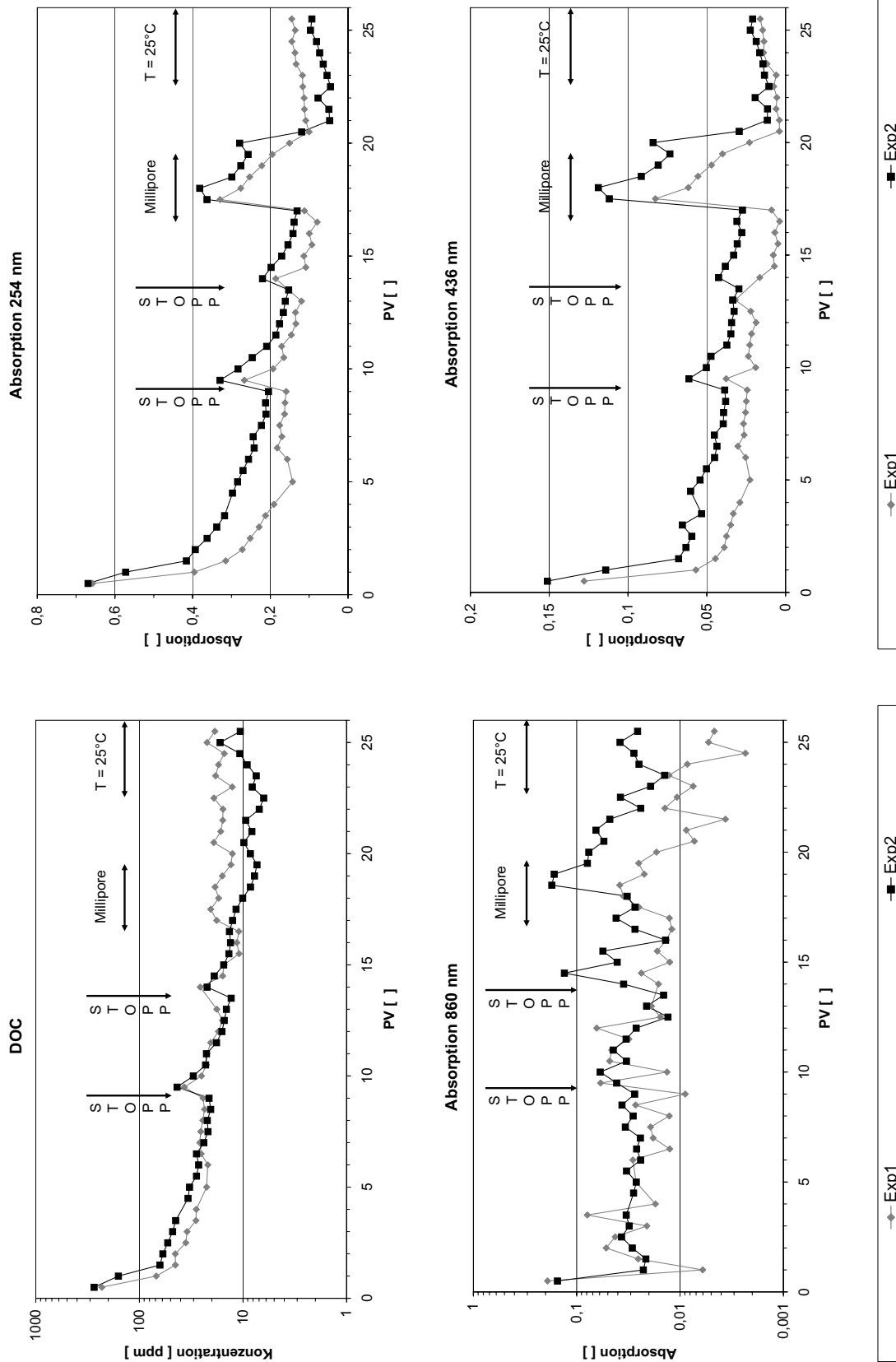


Abbildung 6.11: DOC und Absorptionsmessungen in Exp1 und Exp2

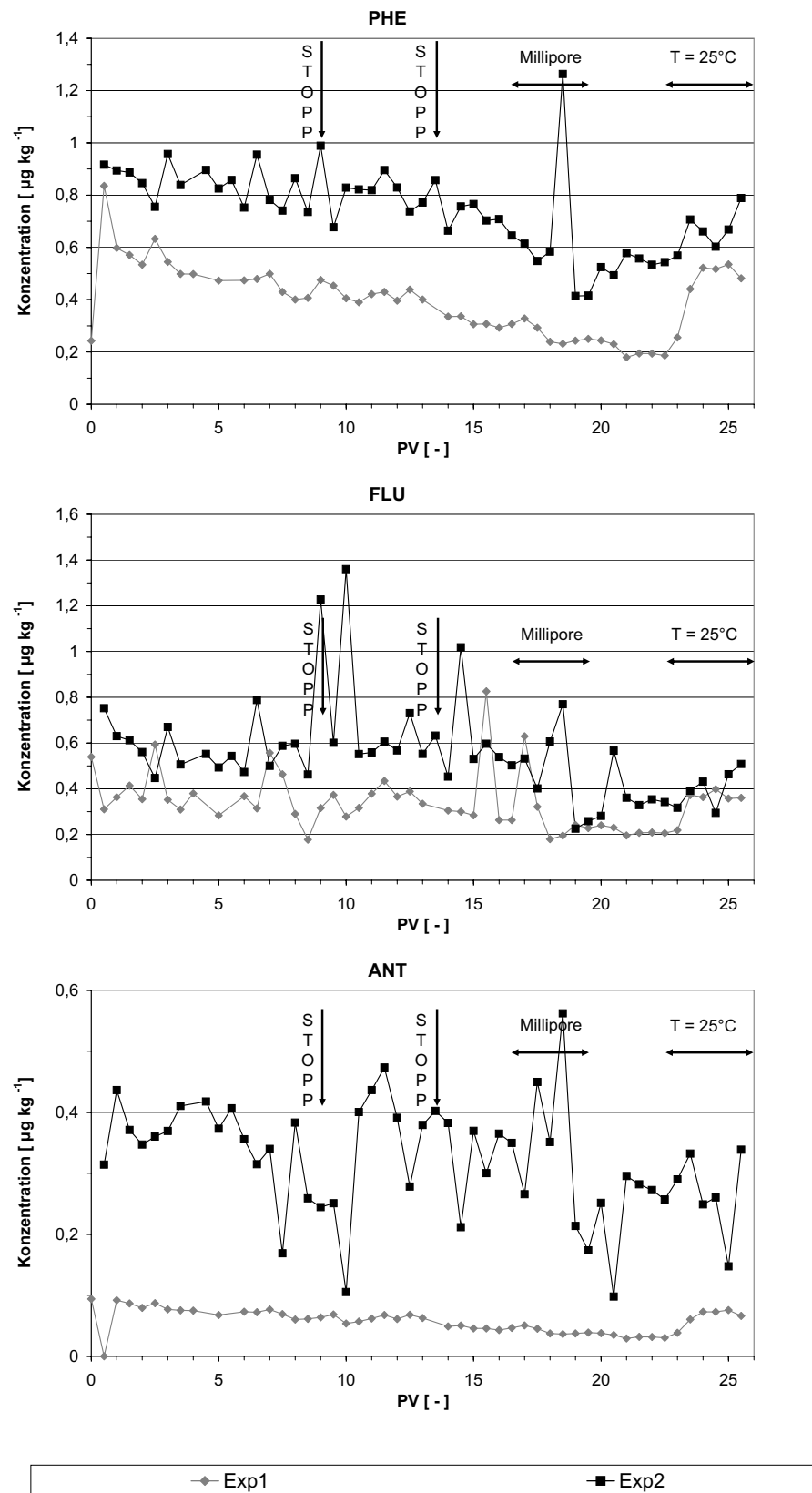


Abbildung 6.12: Konzentration der 3-Ring-PAK PHE, FLU, ANT in den Säulenexperimenten

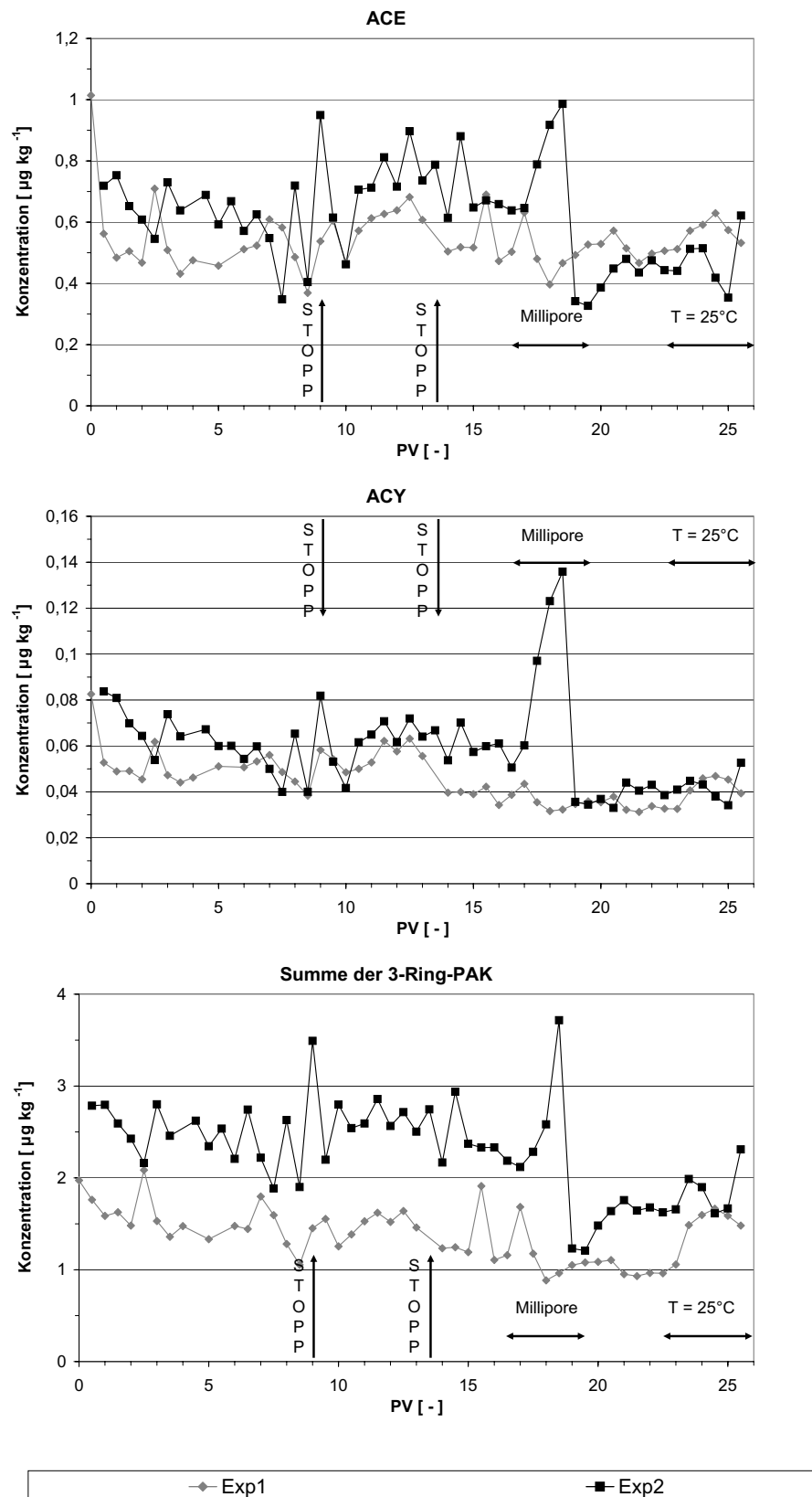


Abbildung 6.13: Konzentration von ACE, ACY sowie der Summe der 3-Ring-PAK in den Säulenexperimenten

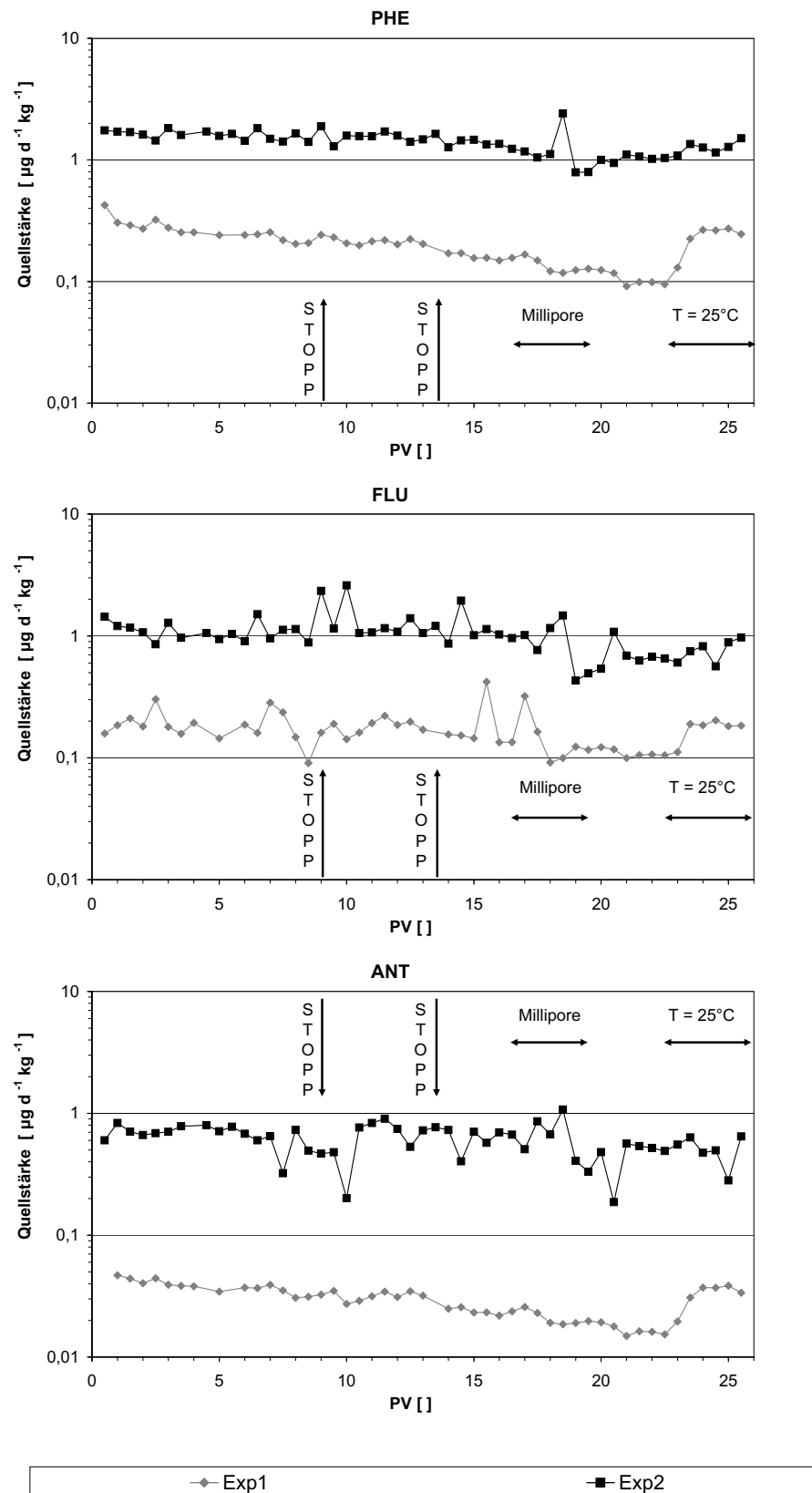


Abbildung 6.14: Quellstärke (log. Skala) der 3-Ring-PAK PHE, FLU, ANT in den Säulenexperimenten

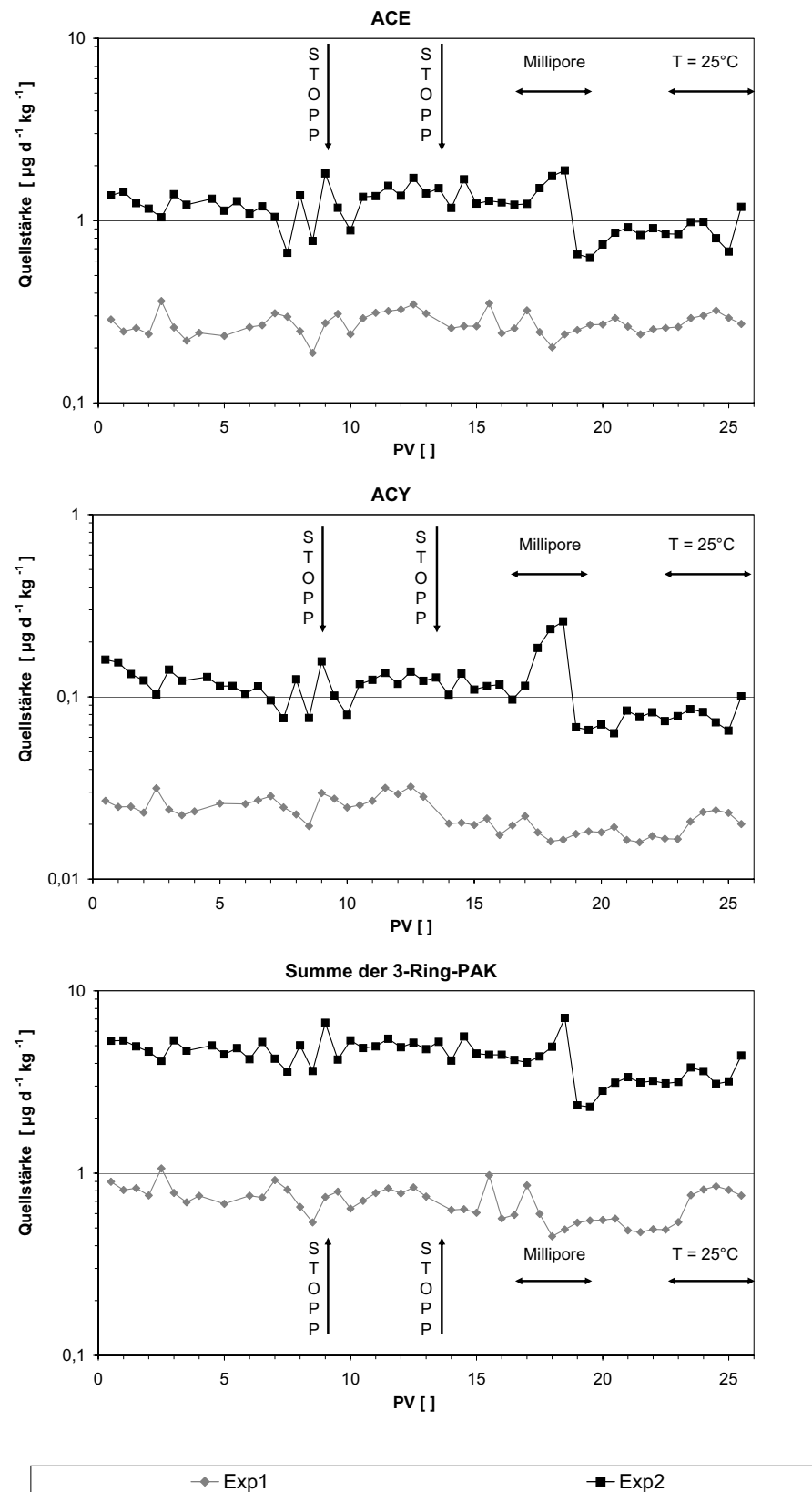


Abbildung 6.15: Quellstärke (log.Skala) von ACE, ACY sowie der Summe der 3-Ring-PAK in den Säulenexperimenten

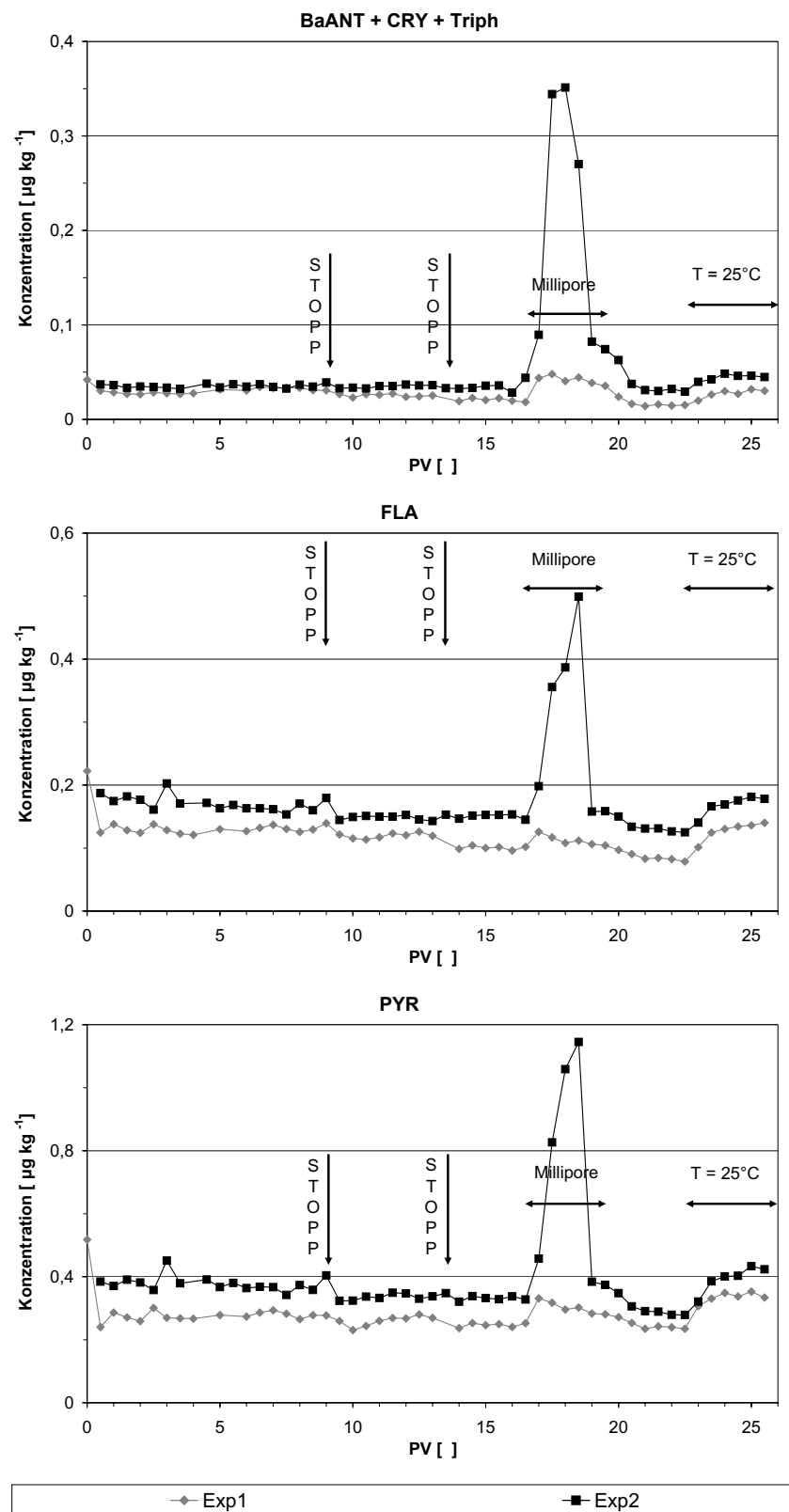


Abbildung 6.16: Konzentration der 4-Ring-PAK in den Säulenexperimenten

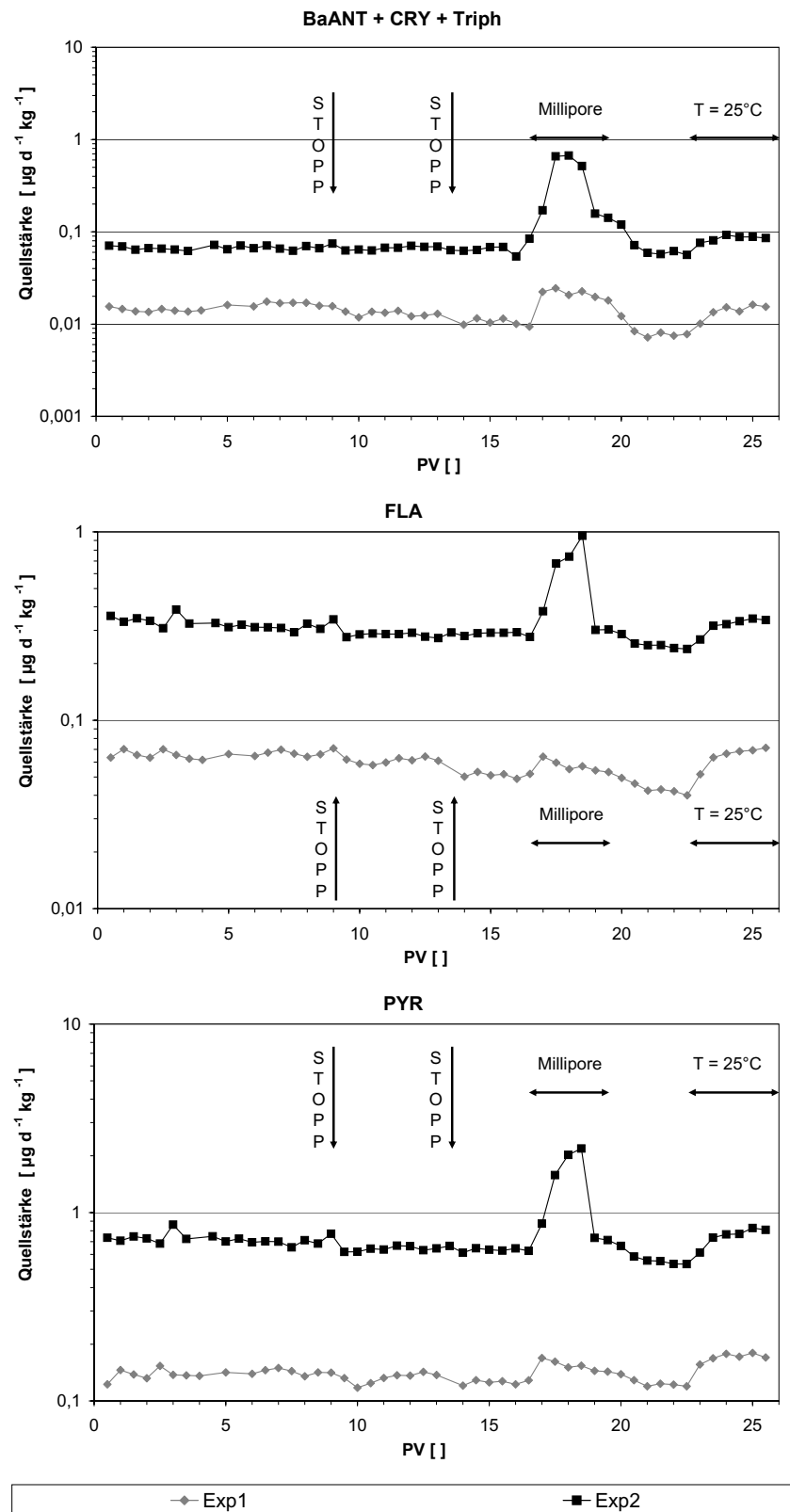


Abbildung 6.17: Quellstärke (log. Skala) der 4-Ring-PAK in den Säulenexperimenten

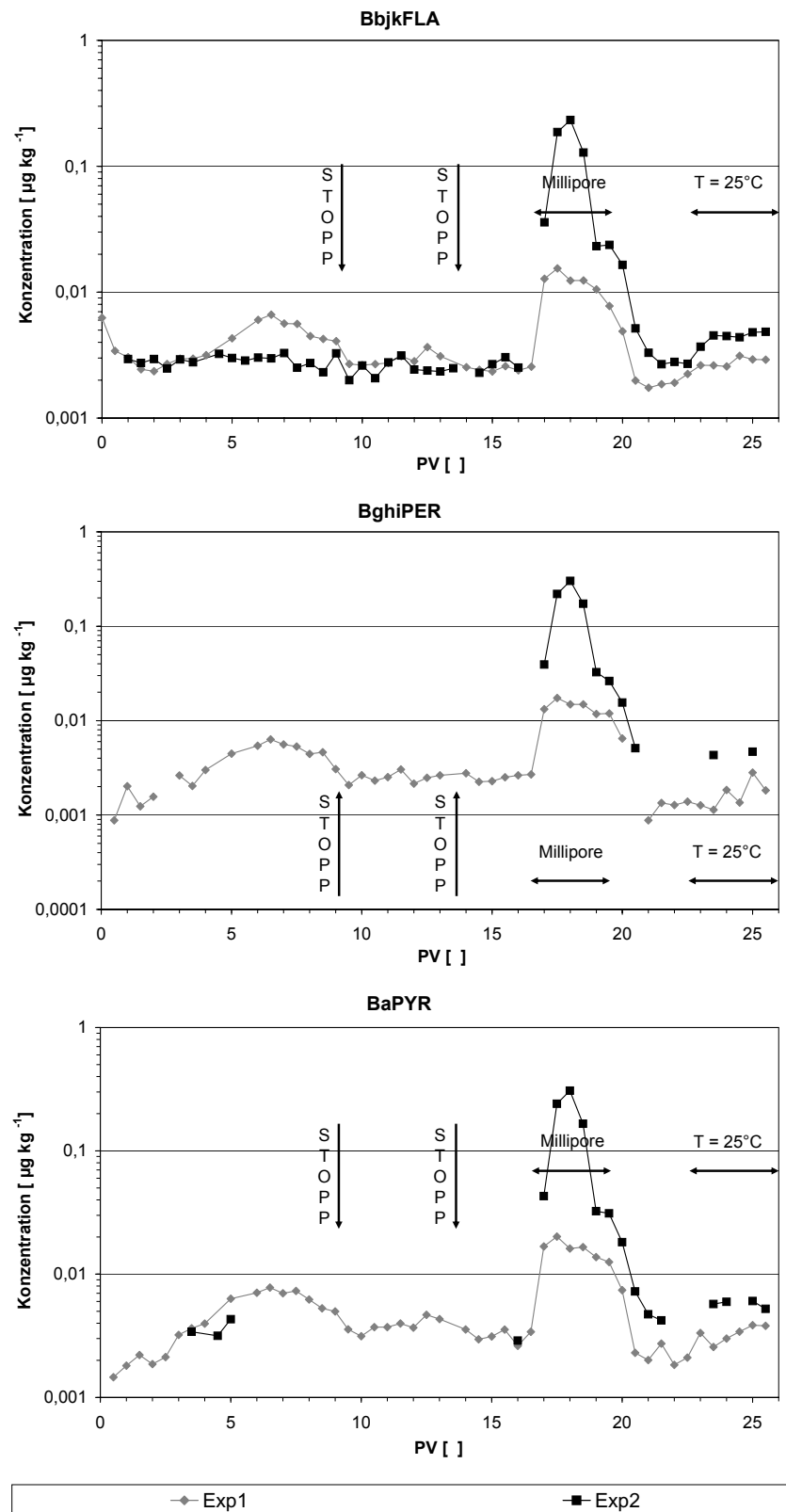


Abbildung 6.18: Konzentration der 5+6-Ring-PAK in den Säulenexperimenten (log. Skala)

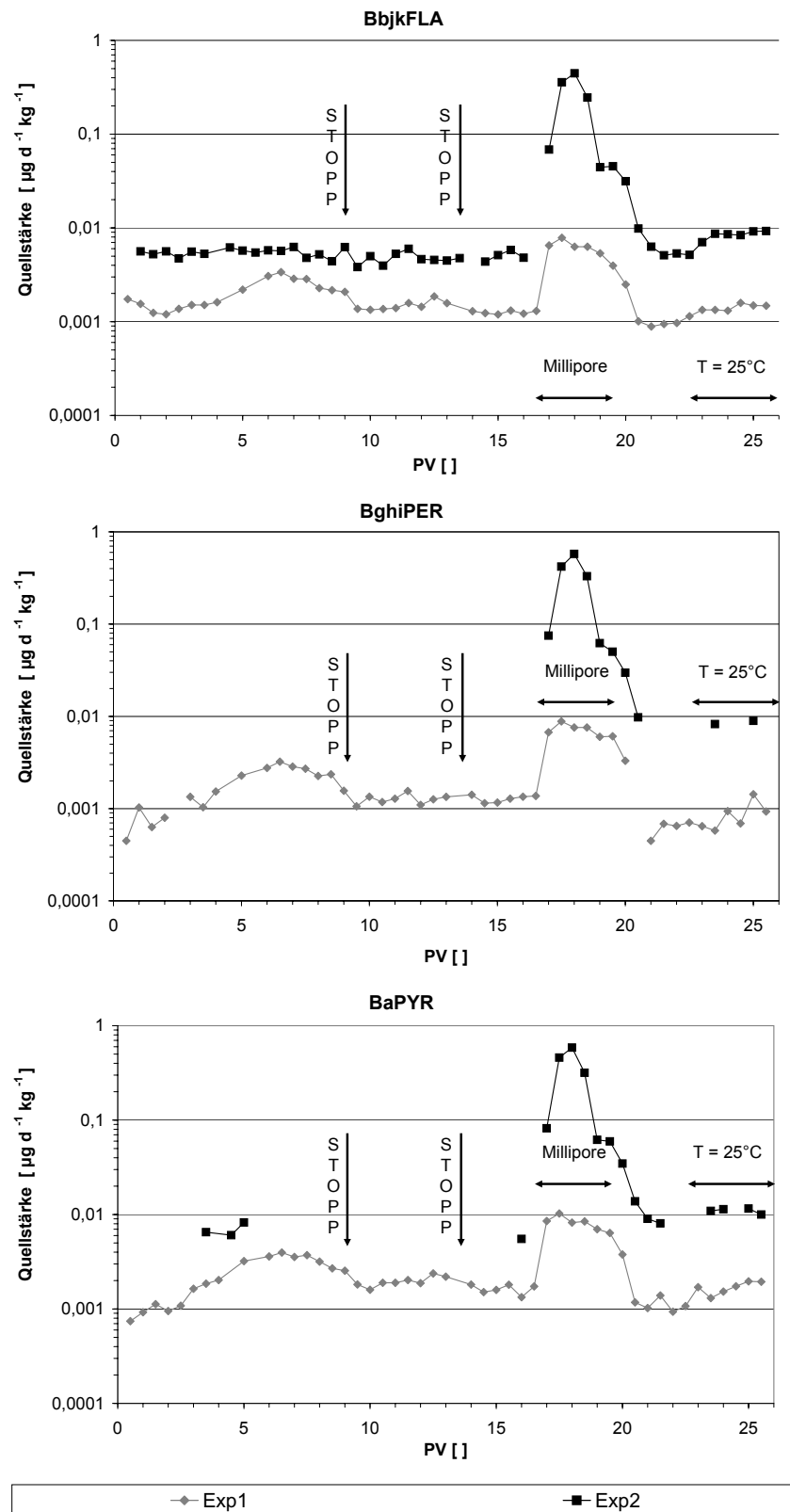


Abbildung 6.19: Quellstärke der 5+6-Ring-PAK in den Säulenexperimenten (log. Skala)

Perkolation mit Millipore). Die Temperaturänderung von 15 auf 25 °C führt zur Erhöhung von Konzentration und Quellstärke um etwa 50 % bei der höheren Fließgeschwindigkeit und nahezu einer Verdoppelung in Exp1.

6.3.7 5+6-Ring-PAK: BaPYR, BbjkFLA, BghiPER

Ähnliche Konzentrations- und Quellstärkeverläufe wie die 4-Ring-PAK zeigen die 5+6-Ring-PAK (Abb. 6.18 und 6.19). In Exp1 zeigen sie bei Aufnahme des Chloriddurchbruches ein leichtes Ansteigen und Abfallen der Konzentration (ca. $0,005 \mu\text{g kg}^{-1}$). Die Reaktion auf die Perkolation mit Millipore und die Temperaturerhöhung entspricht dem Verhalten der 4-Ring-PAK, kann jedoch nur am BbjkFLA sicher beobachtet werden, da BaPYR und BghiPER teilweise in zu geringen Konzentrationen für eine Bestimmung vorliegen. Diese geringen Konzentrationen fehlen in der Summe der 5+6-Ring-PAK, so daß die Quellstärke zunächst für beide Geschwindigkeiten gleich ist (Abb. 6.20). Der Anstieg der Quellstärke bei Perkolation mit Millipore beträgt im Exp1 Faktor 7, in Exp2 Faktor 400 (BbjkFLA)!

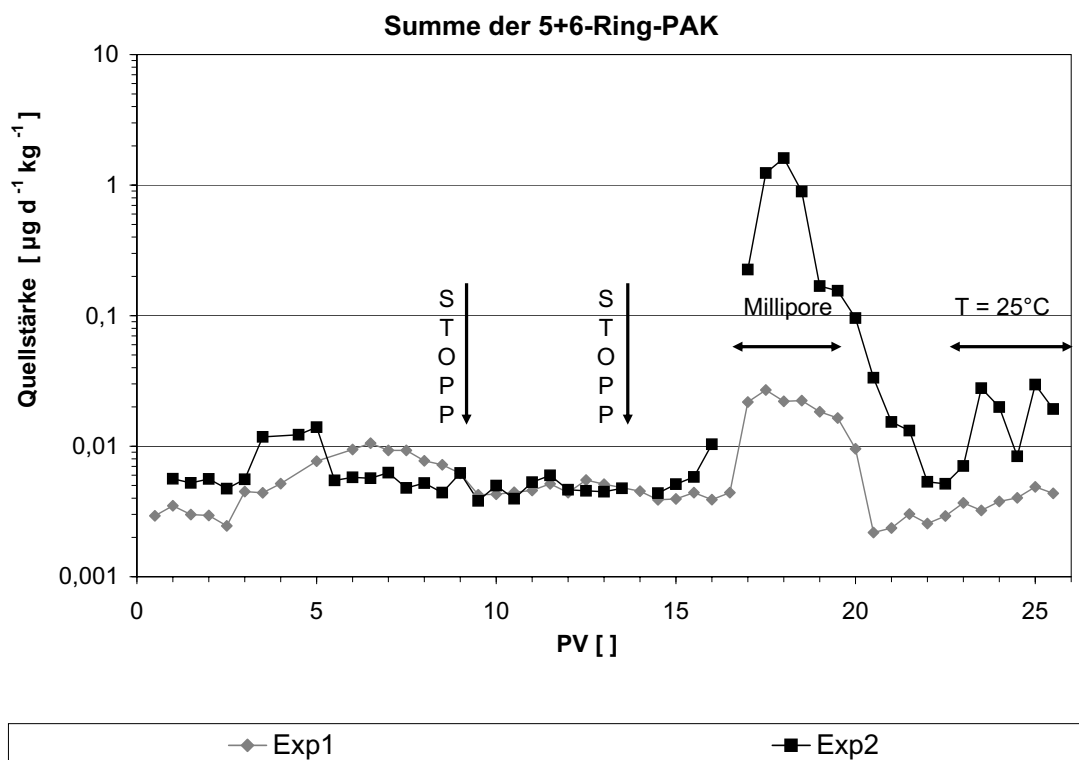


Abbildung 6.20: Quellstärke der 5+6-Ring-PAK

6.4 Säulenexperimente - Diskussion

Der eigentlichen Diskussion der Ergebnisse möchte ich einige Verbesserungsvorschläge für künftige Säulenexperimente voranstellen: Um einen reibungslosen Versuchsablauf zu gewährleisten, muß die hydraulische Leitfähigkeit des einzubauenden Materials vor Versuchsbeginn genau bestimmt werden, ebenso die Leitfähigkeit der SPE-Kartuschen zur online-

Beprobung unter Beachtung aller zusätzlichen Widerstände des durchflossenen Systems. Um den Aufbau eines Überdruckes in der Säule durch zu hohe von der peristaltischen Pumpe vorgegebene Fließgeschwindigkeiten (z.B. durch ein eventuelles Verstopfen der porösen Platte am Säulenausgang) zu vermeiden, sollte zukünftig am Säuleneingang ein Druckaufnehmer eingebaut werden, der mit Hilfe des Steuerungsprogrammes die Umdrehungszahl der Pumpe soweit zurückfährt, bis wieder der gewünschte Druck erreicht ist. Da Säulenexperimente sehr zeitaufwendig sind, ist jede Störung des geplanten Experimentablaufes teuer. Ich empfehle eine unterbrechungsfreie Stromversorgung und Überspannungsschutz für die komplette Anlage (die Anlagenausfälle während meiner Arbeit betrafen zum Glück nur den Fraktionssammler).

6.4.1 Chlorid

Chlorid wird retardiert (6.3.3), eventuell durch Anionenausschluß. Es ist in diesem Fall kein konservativer Tracer, ein Vergleich mit dem Transport der PAK ist schwierig. Außerdem setzt das untersuchte Bodenmaterial selbst Chlorid frei.

6.4.2 Fließgeschwindigkeit

Die PAK-Konzentrationen des Säuleneluates in Exp2 liegen stets über den entsprechenden Konzentrationen in Exp1. Der alleinige Einfluß der Fließgeschwindigkeit auf die Konzentration des Säuleneluates ist nicht sicher, da die Wiederfindungen von Exp2 stets niedriger sind als die Wiederfindungen von Exp1. Die höheren Konzentrationen in Exp2 könnten durch die niedrigere Wiederfindung bedingt sein. Am grundsätzlichen Konzentrationsverlauf ändert sich jedoch auch bei einer angenommenen höheren Wiederfindung nichts, die Kurve von Exp2 läge dann nur etwas niedriger. Für die Betrachtung der Quellstärke gilt dies analog, denn die Quellstärke ist das Produkt aus Konzentration und Fließgeschwindigkeit (die Masse der Säulenfüllung bleibt konstant und damit hier außer Acht). Einen deutlichen Einfluß hat die Fließgeschwindigkeit in Verbindung mit anderen Parametern wie der Ionenstärke. Die Quellstärke ist bei höherer Fließgeschwindigkeit für alle PAK deutlich größer als bei niedrigerer Fließgeschwindigkeit.

6.4.3 Kreislaufphase für einheitliche Experimentstartbedingungen

Nach dem Ende der Kreislaufphase liegen sämtliche Meßwerte der beiden Experimente nahezu gleichauf. Das spricht für einheitliche Startbedingungen der Experimente und Beseitigung möglicher Einbaueffekte! Da Verluste von PAK durch Sorption an das Kreislaufgefäß und den Magnetührstab ausgeschlossen sind, empfehle ich mein extrem einfaches Design (Magnetührer, Edelstahlkapillare und Braunglasflasche) zur Standardisierung der Experimentstartbedingungen.

6.4.4 Flußunterbrechung - 1. Hypothese

Eine deutliche Reaktion auf die Flußunterbrechungen zeigen nur die Absorptionsmessungen bei 254 und 436 nm und DOC (Abb. 6.11). DOC und mit den Wellenlängen 254 und 436 nm detektierte Stoffe werden also ratenlimitiert freigesetzt, das Experimentdesign von Wehrer und Totsche [2003] ist für den Nachweis ratenlimitierter Freisetzung dieser Stoffe geeignet. PAK zeigen keine eindeutige Reaktion auf die Flußunterbrechungen. Mögliche Ursachen: Entweder war der Unterschied der Fließgeschwindigkeiten zu gering bzw. die

Flußunterbrechungen zu kurz, oder eine mögliche ratenlimitierte Freisetzung wird von der starken Freisetzung an Kolloiden haftender PAK verdeckt.

6.4.5 Temperatureinfluß - 2. Hypothese

Außer der Trübungsmessung bei 860 nm reagieren alle Stoffe und Parameter mit einem deutlichen Anstieg auf die Temperaturerhöhung von 15 auf 25 °C. Die Quellstärke der krebserzeugenden und für Wasserorganismen hochtoxischen 4-Ring PAK kann durch Temperaturerhöhung um 10 °C (was genau dem zulässigen Schwankungsbereich der Norm entspricht) um 50 - 100 % ansteigen. Für die ebenso gefährlichen 5+6-Ring-PAK ist ein Anstieg um den Faktor 2 - 5 möglich. Der Anstieg der Freisetzung steht tendenziell in Übereinstimmung mit dem van't Hoff'schen Gesetz, das eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur um 10 °C vorhersagt. Für ANT fanden Dohanyosova et al. [2003] eine Zunahme der Wasserlöslichkeit um ca. 35 - 40 % bei einer Temperaturerhöhung um 5 °C bzw. eine Zunahme um 90 % bei Erhöhung der Temperatur von 15 auf 25 °C. Zumindest bei der langsamen Fließgeschwindigkeit in Exp1 ist für ANT ein derartiger Anstieg zu sehen (Abb. 6.14).

prEN 14405:2002 schreibt für Säulenexperimente Temperaturen von 20 ± 5 °C vor, was den von mir beobachteten täglichen Schwankungen der Temperatur im Labor während der Kreislaufphase von Exp1 entspricht (Abb. 6.21). Dieser Toleranzbereich ist für PAK zu groß. Durch Temperaturschwankungen bedingte unsichere Ergebnisse können nicht den enormen Aufwand von Säulenexperimenten und PAK-Analytik rechtfertigen. Ich empfehle deshalb dringend die Durchführung von Säulenexperimenten zur PAK-Freisetzung im Klimaschrank bei konstanter Temperatur.

6.4.6 Ionenstärke - 3. Hypothese

Auf die Verringerung der Ionenstärke reagieren alle Stoffe und Parameter mit deutlichem Anstieg. Bei niedrigerer Fließgeschwindigkeit ist der Effekt geringer ausgeprägt. Wahrscheinlich hängt der stark erhöhte PAK-Austrag mit freigesetzten Kolloiden zusammen. Abb. 6.22 zeigt drei SPE-Kartuschen im Vergleich.

Bei rapidem Abfall der Ionenstärke verdoppelt sich die Quellstärke der PAK nahezu. Die Quellstärke der 5+6-Ring-PAK steigt bei hoher Fließgeschwindigkeit um den Faktor 400 an (Exp1: Faktor 7). Vor allem das krebserzeugende und für Wasserorganismen hochtoxische BaPYR und BbjkFLA tragen hierzu bei. Der Austrag der 4-Ring-PAK verdreifacht sich nahezu (Exp2). Ein so enormer Anstieg der Freisetzung ist vor allem bei Starkregenereignissen (hohe Fließgeschwindigkeit und niedrige Ionenstärke) zu erwarten. In Szenarien zur Risikoabschätzung sollte dieser Hinweis unbedingt Beachtung finden (z.B. durch Analyse der Häufigkeit von Niederschlagsintensitäten und Niederschlagsdauer am Beurteilungsort), weitere Versuche zur Verbesserung der Datengrundlage mit anderen Bodenmaterialien muß ich dringend empfehlen. Wird, wie in den Vornormen zur Durchführung von Säulenversuchen gefordert, VE-Wasser als Perkolationslösung eingesetzt, erhält man wahrscheinlich bereits eine worst-case Abschätzung der Quellstärke. Als Träger für PAK im Fall des Ionenstärkeabfalls scheidet DOC (Filterporenweite $0,45 \mu\text{m}$) aus, da sich seine Konzentration nicht wesentlich erhöht. Dies stimmt mit Ergebnissen von Villholth [1999] überein, die PAK vor allem auf der Partikelfraktion größer 100 nm fand. Einen erhöhten

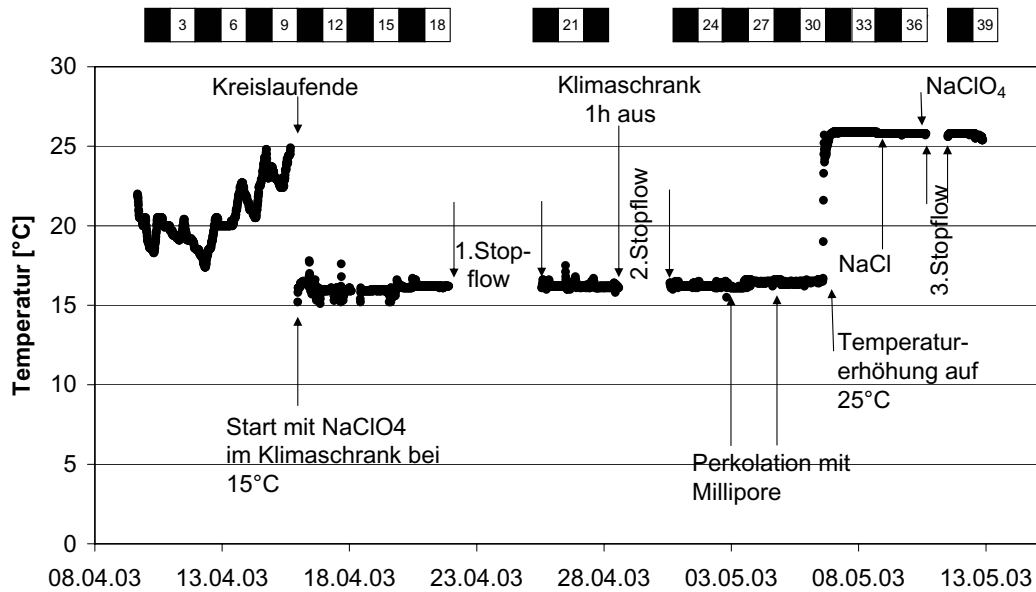


Abbildung 6.21: Temperaturverlauf im 1. Säulenexperiment. Der schwarz-weiß Balken zeigt geflossene Porenvolumen, 1 Kästchen entspricht 1,5 PV. Gut zu erkennen ist der Tagesgang der Temperatur mit Schwankungen von ca. 8 °C im Labor trotz heruntergelassener Jalousien in der anfänglichen Kreislaufphase. Zu erkennen sind auch Phasen, in denen der Klimaschrank geöffnet ist (leichte Schwankungen)

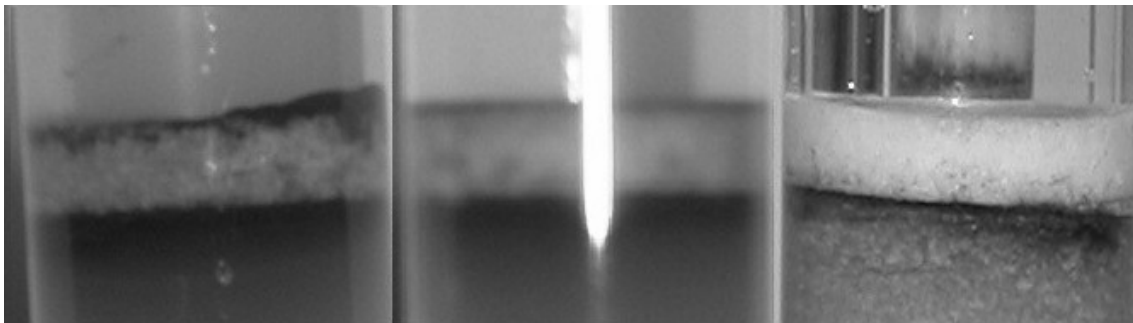


Abbildung 6.22: Kolloidaustrag bei Perkolation mit Millipore in Exp2. Von links nach rechts: Die erste Kartusche bei Perkolation mit Millipore in Exp2 mit dicker Kolloidauflage, die folgende Kartusche mit schon geringer mächtiger Kolloidauflage und ganz rechts eine Kartusche ohne Kolloidauflage

Kolloidaustrag bei höheren Fließgeschwindigkeiten (durch höhere Scherkräfte) nach längerer Auswaschung beschreiben Laegdsmand et al. [1999] für Laborsäulenexperimente. Auch bei den Lysimeterproben (s. 6.6.4) spielen die Kolloide als PAK-Träger die Hauptrolle.

6.4.7 PAK - Austrag

Im Verlauf von Exp1 und Exp2 werden bei Anfangsvorräten von 18000 bzw. 19000 μg 20,4 bzw. 32,8 μg PAK ausgetragen (entspricht 1,1 und 1,7 Promille). Gemittelt auf 1 PV und bezogen auf den Anfangsvorrat beträgt der Austrag 0,044 Promille für Exp1 und 0,067 Promille für Exp2.

6.5 Ergebnisse der Lysimeterstudie

Nach dem Einbau (Herbst 2002) wiesen die Lysimeter enorme Schüttungen auf, die nicht durch den Niederschlag bedingt sein konnten, sondern durch Grundwasserzustrom verursacht wurden. Ein erster Versuch zur Abdichtung blieb erfolglos. Der zweite Versuch schien zunächst erfolgreich zu sein, worauf ich mit der Beregnung eines Lysimeters begann. Bei den simulierten Starkregenereignissen traten an einigen Stellen größere, nicht quantifizierbare Mengen Wasser aus (zur Kontrolle der Dichtheit standen die Lysimeter ab Mai 2003 ohne umgebenden Boden in ihrer Grube). Der kumulierte Input durch Beregnung betrug 66 l, in den Sammelflaschen fanden sich insgesamt nur 30 l (Abb. 6.24, die Altlastschicht des Lysimeters war meist in wassergesättigtem Zustand). Eine Wasserbilanz aufzustellen, macht also wenig Sinn. Das Porenvolumen der Altlastschicht (0,25 x 0,50 x 0,50 m, Porenanteil ca. 32 %) liegt bei 20 l. Rechnerisch wurden also nur 1,5 PV ausgetauscht.

Beim Ausbau der Lysimeter nach Farbtracerversuchen von M. Wehrer (Abteilung Bodenphysik, UBT, unv.) wurde deutlich, daß die Schicht aus Altlastmaterial kaum durchströmt wurde, das Wasser vielmehr überwiegend zwischen Lysimeterwand und Altlastmaterial sowie an den Meßsonden entlangfloß. Immerhin stand das in der Sammelflasche ankommende Eluat im Kontakt mit dem Altlastmaterial (wenngleich die Kontaktzeiten eher kurz gewesen sein dürften).

6.5.1 Ölaustrag

Bei der Ermittlung des Trockenrückstandes (Schwebgehalt) fand ich bei einigen Proben (314-319) Öltropfen. Das Volumen konnte nicht quantifiziert werden. Zusammenhänge zwischen den Parametern Beregnungsrate, kumulierter Ausfluß, elektrische Leitfähigkeit, pH, Chlorid, Temperatur, Trockenrückstand, DOC, Absorption (254, 436, 860 nm) und PAK-Gehalten (sowohl im Filterkuchen als auch im Wasser und sowohl als Einzelsubstanz als auch als Summen) konnte ich nicht finden. Exemplarisch hierfür sind Abb. 6.23 und 6.24. Die PAK-Gehalte des filtrierten Lysimeterwassers liegen meist knapp über der Bestimmungsgrenze, was sich mit Analyseergebnissen (nach DIN 38407-F18; 1996-01) der Fa. AUA (Jena) deckt (Bestimmungsgrenze der AUA für alle EPA-PAK 0,01 $\mu\text{g l}^{-1}$, ACY 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$). Zusammenhänge zwischen der Konzentration im Filtrat und den Gehalten im Filterkuchen ließen sich nicht feststellen, als Beispiel siehe Abb. 6.25. DOC und die Absorption bei 254, 436 und 860 nm sinken bis zur Perkolation mit VE ab (VE-Beregnung mit hohen Raten), um dann rapide anzusteigen (Abb. 6.26). Die elektrische Leitfähigkeit

liegt zwischen $1,7$ und $2,4 \text{ mS cm}^{-1}$, der pH fällt von Werten um 8 auf 7 (Abb. 6.27). Als interessante Beobachtung fiel mir auf, daß sich der mit Goethit beschichtete Quarzsand im Laufe der Perkolation des Lysimeters entfärbte (von dunkelgelb nach blaßgelb). Zumindest bei Beginn der Beregnung mit Millipore zeigen DOC, Summe der PAK und der Trockenrückstand sowie die Absorption bei 254 nm einen simultanen Anstieg.

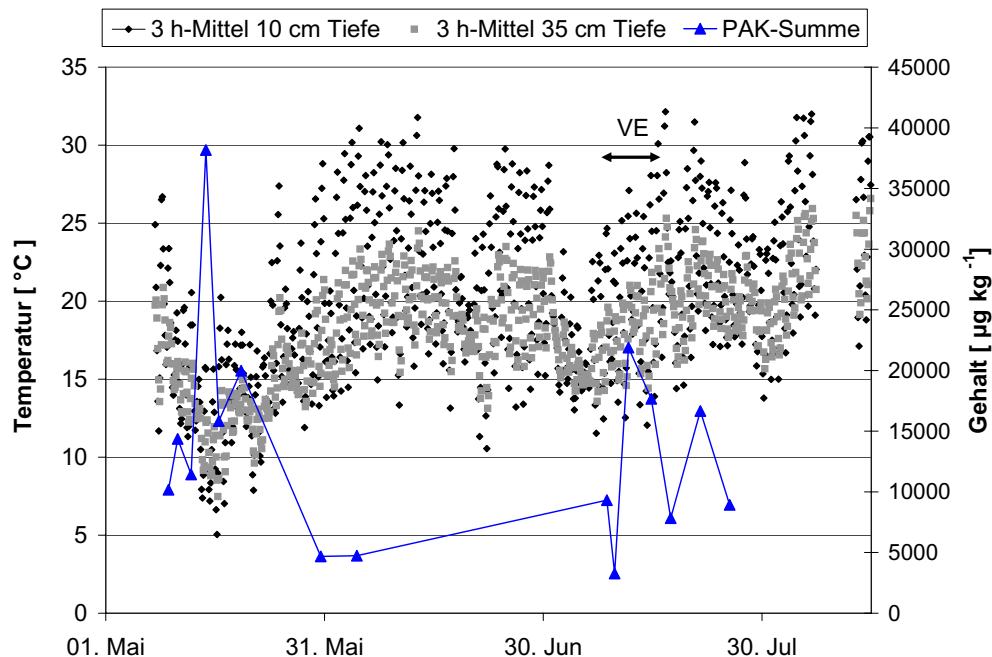


Abbildung 6.23: Dreistündige Mittelwerte der Temperatur im Lysimeter in 10 und 35 cm Tiefe sowie PAK-Gehalte im Filterkuchen

6.5.2 Chloriddurchbruch

Zur Aufnahme einer Chloriddurchbruchskurve waren Durchflußmesszellen zwischen Lysimeterauslauf und Sammelflasche installiert. Der zu geringe Fließquerschnitt der Messzellen verzögerte jedoch die Sickerung. Durch gelegentlichen Einschluß von Luftblasen war die Entwässerung für nicht nachvollziehbare Zeiträume sogar gänzlich blockiert. Eine sinnvolle Auswertung der Durchbruchskurve ist deshalb nicht möglich.

6.5.3 PAK- und Stoffaustrag des Lysimeters

Die Sickerwassermasse summiert sich im Untersuchungszeitraum auf etwa 30 kg (ca. 1,5 PV), die ausgetragene Trockenmasse auf ca. 0,060 kg (ca. 2 Promille Trockenrückstand). Der Feststoffaustrag pro PV beträgt 0,38 Promille (Trockenmasse der Lysimeterfüllung 106 kg). Bei Gesamt-PAK-Gehalten von $ca. 14 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$ und einer Trockenmasse der Lysimeterfüllung von 106 kg ergibt sich ein PAK-Vorrat von knapp 1,5 g im Lysimeter. Der PAK-Austrag summiert sich über 1,5 PV auf $> 670 \text{ µg}$ oder $> 0,30$ Promille pro PV und beschränkt sich auf den Filterrückstand.

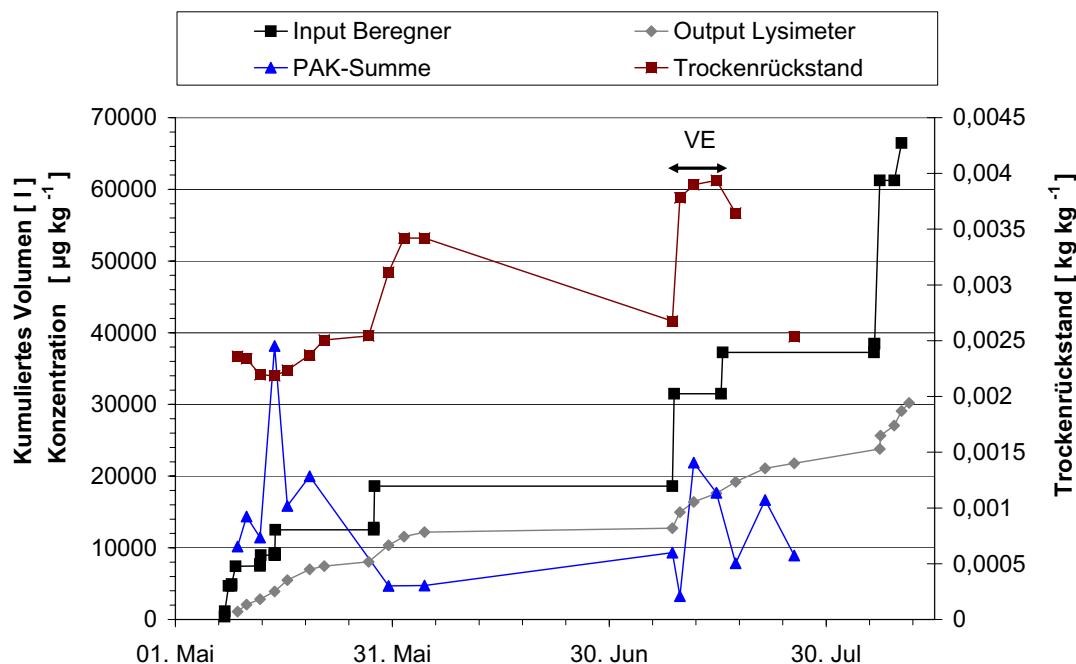


Abbildung 6.24: Vergleich von In- und Output des Lysimeters (ohne Berücksichtigung der Leckage) sowie Trockenrückstand und PAK-Gehalte im Filterkuchen

6.6 Lysimeter - Diskussion

Da sich die Lysimeter auch nach wiederholten Versuchen zur Abdichtung als undicht erwiesen, kann eine Betrachtung und Interpretation der Ergebnisse nur unter größter Vorsicht erfolgen. Hinzu kommt, daß das Volumen zur Berechnung im Verhältnis zum Porenvolumen des Altlastmaterials zu gering war. Trotz allen Schwierigkeiten traten einige interessante Effekte auf, die ich diskutieren möchte. Zunächst werde ich auf einige Verbesserungsmöglichkeiten des Lysimeterversuches eingehen.

6.6.1 Verbesserungsmöglichkeiten

Lysimeter müssen dicht sein, um die Wasser- und Stoffbilanz schließen zu können. Ein Test auf Leckagen vor dem Einbau ist ratsam, z.B. durch Füllen des leeren Lysimeters mit Wasser. Sinnvoll ist es, Lysimeter zukünftig gegen sidewall flow und präferentiellen Fluß entlang der Meßsonden abzusichern [Corwin, 2000]. Die dem Altlastmaterial überlagernde Sandschicht stellte sich als gut geeignet zur Homogenisierung des Wasserflusses heraus. Empfehlenswert ist jedoch eher unbeschichteter Quarzsand, da sich der Goethit-beschichtete Sand entfärbte, was auf Eisenoxidverlagerung schließen läßt (der Einbau des Goethit-beschichteten Sandes erfolgte versehentlich). Bei eventueller Ausfällung des Eisenoxides in der Altlastschicht (höherer pH wegen carbonatischer Prägung) könnten PAK mitgefällt werden oder sorbieren. Zur Ermittlung zeitlich hochaufgelöster Sickerdaten (z.B. zur Aufnahme von Tracerdurchbruchskurven) sind Wasserstandssensoren hilfreich. Bei Verwendung von Durchflußmeßzellen zur Aufnahme von Leitfähigkeit, Chlorid und pH muß

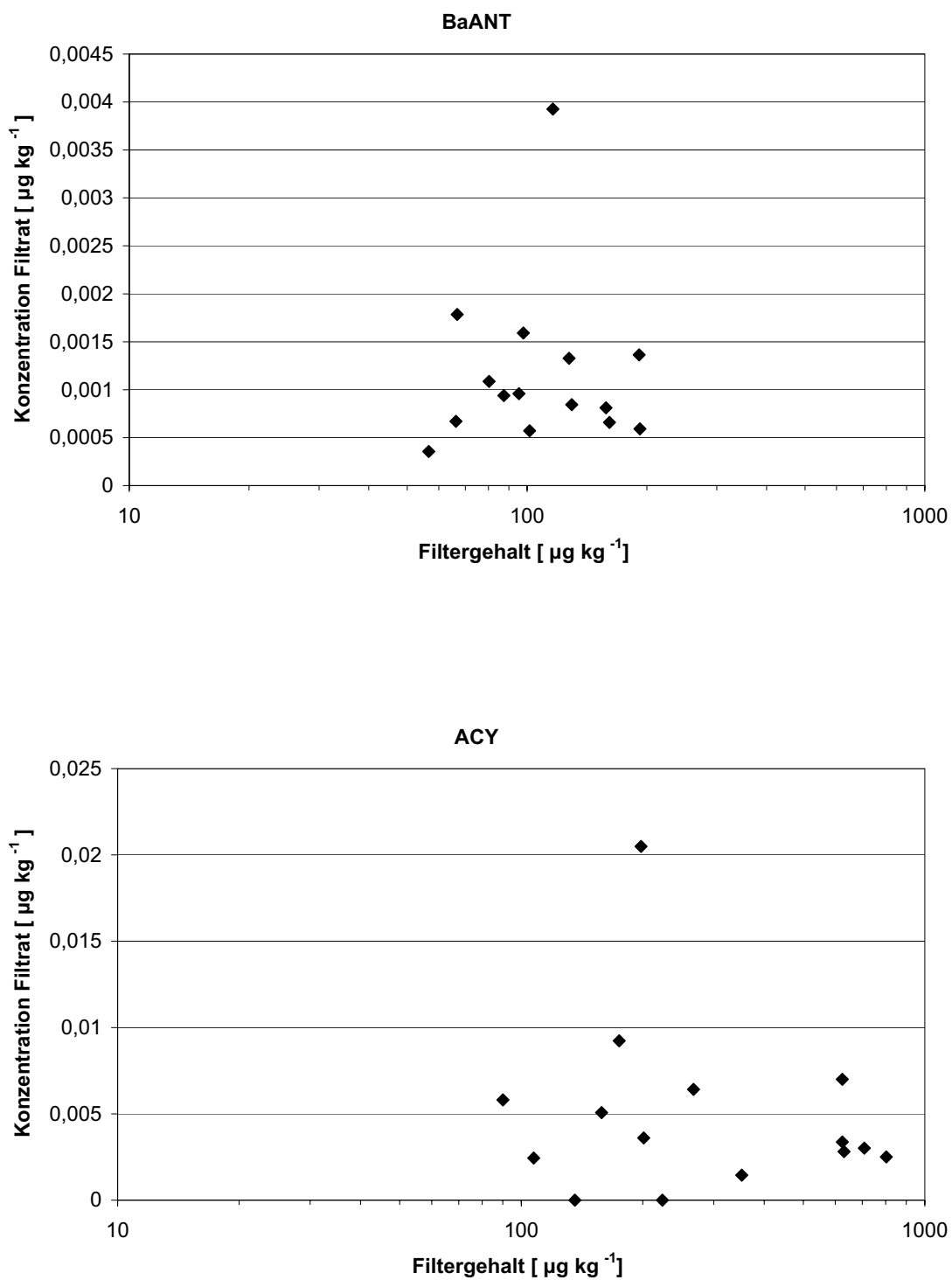


Abbildung 6.25: PAK-Konzentration im filtrierten Lysimeterwasser und Gehalt im Filterkuchen für BaANT und ACY

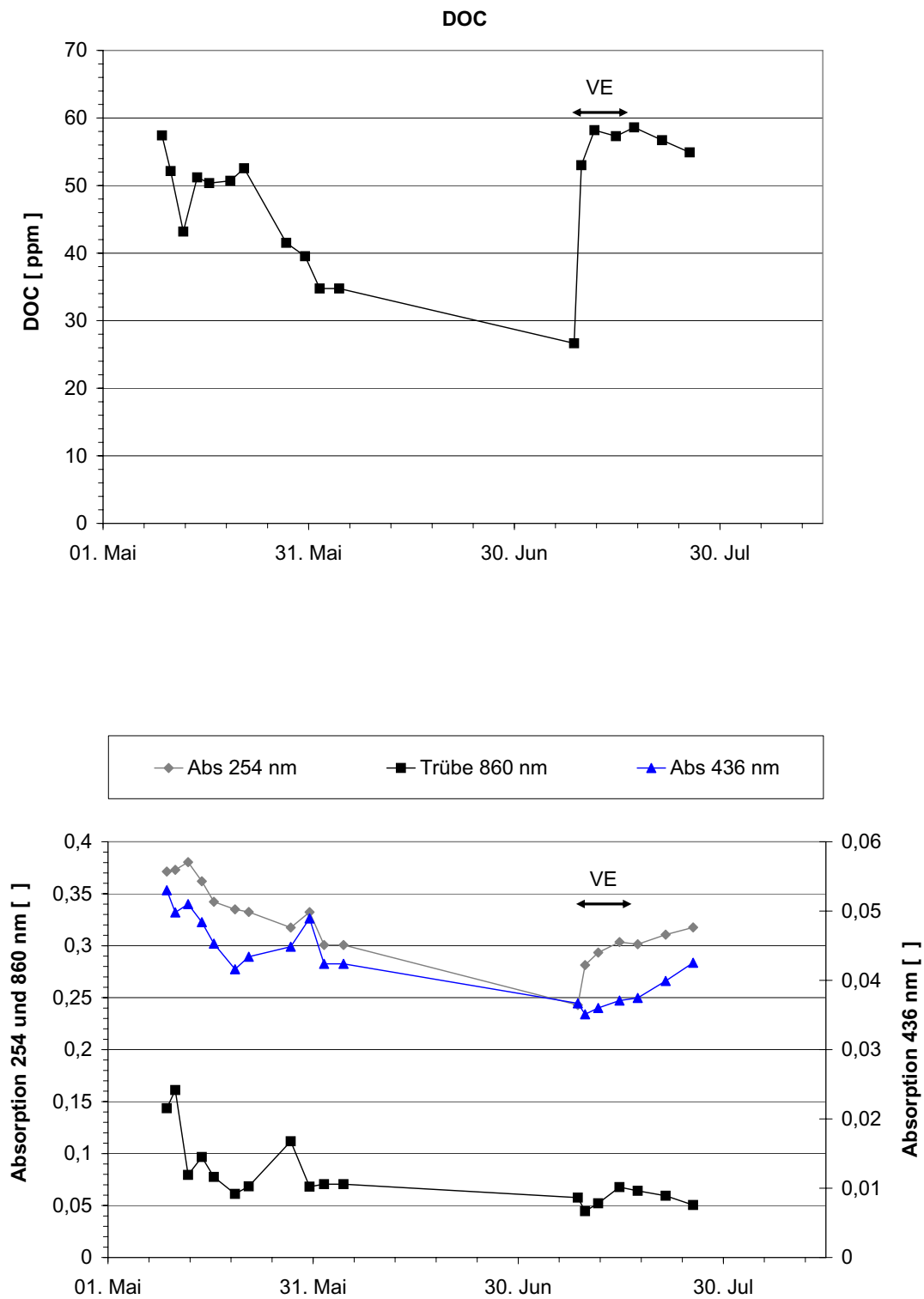


Abbildung 6.26: DOC-Gehalt und Absorption des Lysimeterwassers

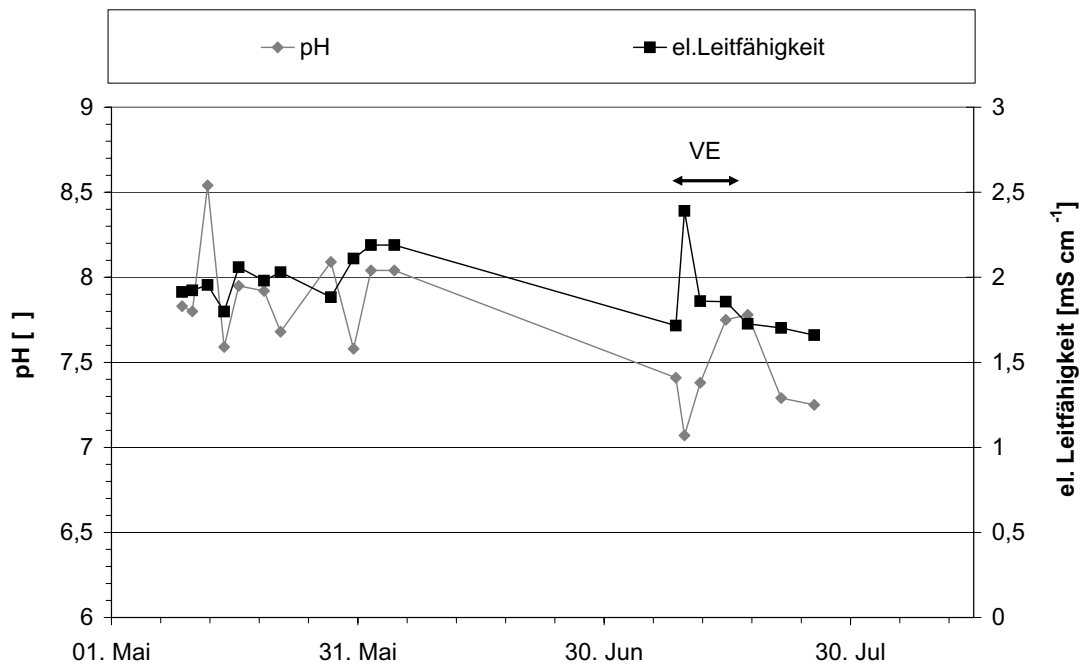


Abbildung 6.27: pH und elektrische Leitfähigkeit des Lysimeterwassers

zum einen stets gewährleistet sein, daß die Meßzellen wassererfüllt sind (Siphon). Zum anderen darf der Fließquerschnitt der Meßzellen nicht zu klein sein, da sonst die Sickerung künstlich verzögert oder durch Einschluß von Luftblasen sogar vollkommen blockiert wird. Das Messzellenvolumen sollte aber auch nicht zu groß sein, um auch bei geringen Sicker-raten aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Schließlich ist zu raten, daß der Schacht zur Aufnahme der Sammelflaschen und eventueller Meßzellen gegen GW gedichtet ist und der Durchmesser genug Platz zum Arbeiten bietet, vor allem bei tieferen Schächten (35 cm sind zu eng).

6.6.2 Beregner

Schwankungen der Temperatur und der Viskosität der Perkolutionslösung haben einen großen Einfluß auf die Niederschlags- bzw. Ausflußrate der Mariotteschen Flasche. Auch in der Mariotteschen Flasche sollten sich mit einem Logger verbundene Wasserstandssensoren befinden, um eine gute zeitliche Auflösung bei hohen Ausflußraten zu erzielen.

6.6.3 Ölaustrag

Öltropfen im Trockenrückstand der Lysimeterwasserproben treten auf, nachdem die Bodentemperaturen in den Lysimetern mehrere Wochen bei 15°C und höher lagen. Denkbar ist, daß die Teerphase des Bodens (oder zumindest ihre weniger viskosen Bestandteile) ab einer bestimmten Temperatur fließfähig wird und aus dem Lysimeter austritt. Für mit Teeröl belastete Böden bedeutet das, daß gerade im Sommer und bei Fehlen einer Pflanzendecke (zum Schutz vor Sonneneinstrahlung) eine Verlagerung der (leichten) NAPL in tiefere Schichten zu erwarten ist. Da die Bodentemperatur aber mit der Tiefe abnimmt (bis zum

Erreichen der Jahresmitteltemperatur), wird die Ölphase automatisch gestoppt. Quantifizierung des Austretens der Ölphase aus dem Material einer Kernbohrung bei verschiedenen Temperaturen sowie Ermitteln der Tiefe der Jahresmittelisotherme könnte Aufschluß über die Vordringtiefe der Ölphase geben.

Im Fall der Lysimeter kommt jedoch ein weiterer Effekt hinzu: Das Auftreten der Öltropfen im Trockenrückstand tritt in den Proben gerade in der Phase auf, in der das Lysimeter mit VE-Wasser statt mit NaClO_4 -Lösung beregnet wird. Obwohl der Einfluß des VE in der el. Leitfähigkeit bei diesen Proben noch kaum zu erkennen ist, steigen der Trockenrückstand (und damit der Kolloidaustrag) sowie der DOC-Gehalt an. Auf welcher Ursache der Ölaustrag hauptsächlich beruht, kann hier nicht geklärt werden. Für die Abschätzung der Gefährdung, die von belasteten Böden ausgeht, wären detaillierte Untersuchungen dieses Phänomens wichtig.

6.6.4 PAK- und Stoffaustrag - 4. Hypothese

Die PAK-Konzentrationen im filtrierten Lysimeterwasser (Porenweite $0,7 \mu\text{m}$) liegen knapp über der Nachweisgrenze. Dafür sind die Gehalte in den Filterkuchen beachtlich, der relative Feststoffaustrag entspricht ungefähr dem relativen PAK-Austrag. Im Gegensatz zum Säulenversuch ist der DOC-Gehalt des Lysimeterwassers nach Perkolation mit Millipore stark erhöht, trotzdem bleibt die PAK-Konzentration im filtrierten Lysimeterwasser (Porenweite $0,7 \mu\text{m}$) niedrig. Ich folgere daraus, daß der überwiegende Anteil der PAK an Kolloide mit einem Durchmesser größer als $0,7 \mu\text{m}$ gebunden ist bzw. transportiert wird und DOC als Träger eine untergeordnete Rolle spielt. Diese Folgerung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Villhøth [1999]. Die obere Grenze der von mir betrachteten Partikel ergibt sich aus der Porenweite der porösen Platte im Säulenversuch und im Lysimeter (Porenweite $200 \mu\text{m}$). Ob die Erhöhung des PAK- und Kolloidaustrages tatsächlich durch die Perkolation mit Millipore alleine bedingt ist, läßt sich nur vermuten. Die Kombination von hohen Temperaturen, lange dauerndem Niederschlag bei hoher Intensität und Millipore erscheint mir als plausible Ursache für die Erhöhung des Trockenrückstandes und der PAK-Konzentrationen. Der Rückgang der PAK Konzentrationen nach dem First-Flush trotz weiterer Beregnung und hohem Trockenrückstand läßt sich dadurch erklären, daß bei Einsetzen der geringen Ionenstärke ein Großteil der Kolloide, auf denen die höchste PAK-Konzentration vorliegt, mobilisiert und ausgespült wird (vgl. den Rückgang im Säulenversuch, Abb. 6.22), was sich mit Ergebnissen von Laegdsmand et al. [1999] deckt. Eine Untersuchung der Größenverteilung der ausgetragenen Partikel und Kolloide sowie ihrer PAK-Gehalte im Verlauf eines Starkregenerenignisses könnte meinen Erklärungsansatz bestätigen.

Der PAK-Austrag ist beim Lysimeter bezogen auf Anfangsgehalt und 1 PV deutlich höher (Faktor 5-7) als in den Laborsäulenexperimenten. Beim Lysimeter dominieren präferentielles Fließen (Farbtracerversuch von M. Wehrer) und First-Flush-Ereignisse (mehrere Regenereignisse innerhalb von 1,5 PV), was den Kolloidaustrag erleichtert. Sollte zusätzlich eine Ratenlimitierung beim PAK-Austrag vorliegen, wäre bedingt durch die längeren Flußunterbrechungen beim Lysimeter gegenüber den Säulenexperimenten eine höhere Eluatkonzentration zu erwarten.

Literaturverzeichnis

- Ad-Hoc-Arbeitsgruppe Boden der Geologischen Landesämter und der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe der Bundesrepublik Deutschland. *Bodenkundliche Kartieranleitung*. Hannover, 4. Auflage, 1996.
- Baars, B. und Schaller, H. *Fehlersuche in der Gaschromatographie*. VCH, Weinheim u.a., 1994.
- Bamford, H. A., Poster, D. L., und Baker, J. E. Temperature dependence of Henry's law constants of thirteen polycyclic aromatic hydrocarbons between 4 degrees C and 31 degrees C. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18:1905–1912, 1999.
- Baumgartner, A. und Liebscher, H.-J. *Allgemeine Hydrologie, Quantitative Hydrologie*. Borntraeger, Stuttgart u.a., 1990.
- BBodSchG. Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten. Bundesgesetzblatt I, 1998. 502, 17.03.1998.
- BBodSchV. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Bundesgesetzblatt I, 1999. S. 1554, vom 12. Juli 1999.
- Brusseau, M. L., Hu, Q. H., und Srivastava, R. Using flow interruption to identify factors causing nonideal contaminant transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 24:205–219, 1997.
- Bunn, R. A., Magelky, R. D., Ryan, J. N., und Elimelech, M. Mobilization of natural colloids from an iron oxide-coated sand aquifer: Effect of pH and ionic strength. *Environmental Science & Technology*, 36:314–322, 2002.
- Butler, M. S., Katavic, P. L., Forster, P. I., und Guymer, G. P. Two new naphthoquinones from the roots of *Conospermum sphacelatum*. *Australian Journal of Chemistry*, 52: 813–815, 1999.
- Caron, J., Ben Jemia, S., Gallichand, J., und Trepanier, L. Field bromide transport under transient-state: Monitoring with time domain reflectometry and porous cup. *Soil Science Society of America Journal*, 63:1544–1553, 1999.
- CEN. prEN 14405 Charakterisierung von Abfällen Auslaugungsverhalten Sickerprüfung, 03 2002. European Committee for Standardization, CEN TC/292 „Charakterisierung von Abfällen“.
- Corwin, D. L. Evaluation of a simple lysimeter-design modification to minimize sidewall flow. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42:35–49, 2000.

- DIN. V 19736 : 2001-11 Bodenbeschaffenheit - Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser, 2001. Normenausschuß Wasserwesen (NAW) Arbeitsausschuß I 2 „Boden- und Abfalluntersuchung“. Deutsches Institut für Normung e.V.
- Dohanyosova, P., Dohnal, V., und Fenclova, D. Temperature dependence of aqueous solubility of anthracenes: Accurate determination by a new generator column apparatus. *Fluid Phase Equilibria*, 214:151–167, 2003.
- EG. Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L327, 2000. 22.12.2000.
- EG. Entscheidung Nr.2455/2001/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 21. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften L331/1, 2001. 15.12.2001.
- Flury, M., Yates, M. V., und Jury, W. A. Numerical analysis of the effect of the lower boundary condition on solute transport in lysimeters. *Soil Science Society of America Journal*, 63:1493–1499, 1999.
- Gamerding, A. P. und Kaplan, D. I. Colloid transport and deposition in water-saturated yucca mountain tuff as determined by ionic strength. *Environmental Science & Technology*, 35:3326–3331, 2001.
- Gratwohl, P. Gefahrenbeurteilung „Grundwasser“ bei kontaminierten Böden/Materialien/Altlasten: Methoden zur Sickerwasserprognose. In Franziskus/Lühr/Bachmann (Hrsg.) Boden und Altlasten 9, 41 - 60. Erich Schmidt Verlag, 2000. Boden- und Altlastensymposium, Berlin-Schöneberg, 23./24.05.2000.
- Grüssing, F. Entwicklung eines Schnelltests zur halbquantitativen PAK-Bestimmung in Straßenaufbruchmaterial. *Wasser, Luft und Boden*, 7-8:21–23, 2003.
- Haas, B. S. Verhalten organischer Umweltchemikalien in Oberflächenfilmen gestauter Fließgewässer und einem Boddengewässer. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 1992.
- Hartmann, R. *Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Waldböden*. Band 44 in Bayreuther Bodenkundliche Berichte. Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, 1993. zugleich Diplomarbeit, Univ. Bayreuth, 1993.
- Hartmann, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in forest soils: Critical evaluation of a new analytical procedure. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 62:161–173, 1996.
- Hillel, D. *Fundamentals of Soil Physics*. Acad. Press, San Diego u.a., 1996.
- Holzbecher, E. *Modellierung dynamischer Prozesse in der Hydrologie*. Springer, Berlin u.a., 1996.
- ISO. /TC190 WG 6 soil quality - leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials- up-flow percolation test, 09 2001. International Organization for Standardization.

- Korenman, Y. I. Extraction of organic compounds: General regularities and application to analysis. *Journal of Analytical Chemistry*, 57:900–906, 2002.
- Korsaeth, A., Bakken, L. R., und Riley, H. Nitrogen dynamics of grass as affected by N input regimes, soil texture and climate: Lysimeter measurements and simulations. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 66:181–199, 2003.
- Koskinen, W. C., Cecchi, A. M., Dowdy, R. H., und Norberg, K. A. Adsorption of selected pesticides on a rigid PVC lysimeter. *Journal of Environmental Quality*, 28:732–734, 1999.
- Küster, F. W. und Thiel, A. *Rechentafeln für die chemische Analytik*. de Gruyter, Berlin u.a., 1982.
- Laegdsmand, M., Villholth, K. G., Ullum, M., und Jensen, K. H. Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths. *Geoderma*, 93:33–59, 1999.
- Lee, C. L. und Kuo, L. J. Quantification of the dissolved organic matter effect on the sorption of hydrophobic organic pollutant: Application of an overall mechanistic sorption model. *Chemosphere*, 38:807–821, 1999.
- Lee, C. L., Kuo, L. J., Wang, H. L., und Hsieh, P. C. Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances: Three-stage variation model. *Water Research*, 37:4250–4258, 2003.
- Lehto, K. M., Vuorimaa, E., und Lemmetyinen, H. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in dilute aqueous solutions detected by fluorescence. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 136:53–60, 2000.
- Leichtle, K. Sorption von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) an mineralischen Oberflächen unter besonderer Berücksichtigung der Qualitätssicherung in der PAK-Analytik. Diplomarbeit, Univ. Bayreuth, 1997.
- Li, C., Shi, J. G., Zhang, Y. P., und Zhang, C. Z. Constituents of *Eremurus chinensis*. *Journal of Natural Products*, 63:653–656, 2000.
- Li, N. Q. und Lee, H. K. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water - negative effect of humic acid. *Journal of Chromatography A*, 921:255–263, 2001.
- Li, S., Olegario, R. M., Banyasz, J. L., und Shafer, K. H. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in single puff of cigarette smoke. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66:155–163, 2003.
- Mahjoub, B., Jayr, E., Bayard, R., und Gourdon, R. Phase partition of organic pollutants between coal tar and water under variable experimental conditions. *Water Research*, 34: 3551–3560, 2000.
- Marce, R. M. und Borrull, F. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds. *Journal of Chromatography A*, 885:273–290, 2000.
- Marschner, B. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 162:1–14, 1999.

- Matzner, E. *Temperate Forest Ecosystems Response to Changing Environment: Watershed Studies in Germany*. Ecological Studies, Springer-Verlag, Berlin u.a., 2003.
- Maxin, C. *Sorption polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an die wasserlösliche organische Substanz in Böden*. Band 25 in Bayreuther Bodenkundliche Berichte. Bayreuther Institut für Terrestrische Ökosystemforschung (BITÖK), im Selbstverlag, Bayreuth, 1992.
- Maxin, C. R. und Kögel-Knabner, I. Partitioning of polycyclic aromatic-hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic-matter. *European Journal of Soil Science*, 46:193–204, 1995.
- McGechan, M. B. und Lewis, D. R. Transport of particulate and colloid-sorbed contaminants through soil, part 1: General principles. *Biosystems Engineering*, 83:255–273, 2002.
- Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen und Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. *Vollzugshilfe zur Gefährdungsabschätzung Boden-Grundwasser*. Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz (MALBO), Band 17. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 2. Auflage, 2003.
- Mosley, L. M., Hunter, K. A., und Ducker, W. A. Forces between colloid particles in natural waters. *Environmental Science & Technology*, 37:3303–3308, 2003.
- Oehme, M. *Praktische Einführung in die GC-MS-Analytik mit Quadrupolen*. Hüthig, Heidelberg, 1996.
- Peiffer, S. und Pecher, K. *Experimentelle aquatische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg u.a., 1997.
- Pereira, P. A. D., de Andrade, J. B., und Miguel, A. H. Determination of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter by HRGC-MS after extraction by sonication. *Analytical Sciences*, 17:1229–1231, 2001.
- Pfeifer, F. *Vergleich und Bewertung von Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der mobilen und mobilisierbaren Anteile von Gehalten ausgewählter organischer Schadstoffe (PAK) in der ungesättigten Bodenzone -Methodenvergleich-*. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW), Essen, 2001.
- Pichler, M. *Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Partikelgrößenfraktionen von Waldböden*. Band 46 in Bayreuther Bodenkundliche Berichte. Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, 1995.
- Raber, B. *Verteilungsverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deren Desorption aus Böden unter dem Einfluss von gelöster organischer Substanz (DOM) unterschiedlicher Herkunft*. Wiss.-Verl. Maraun, Frankfurt/M., 1996. Zugl.: Bochum, Univ., Diss., 1996.
- Spencer, P. S. und Schaumburg, H. H. Experimental neuropathy produced by 2,5-hexanedione - major metabolite of neurotoxic industrial solvent methyl normal-butyl ketone. *Journal of Neurology Neurosurgery and Psychiatry*, 38:771–775, 1975.

- Spencer, P. S. und Schaumburg, H. H. Degeneration in central and peripheral nervous systems produced by pure normal-hexane - experimental-study. *Brain*, 99:183–192, 1976.
- Stout, S. A., Magar, V. S., Uhler, R. M., Ickes, J., Abbott, J., und Brenner, R. Characterization of naturally-occurring and anthropogenic PAHs in urban sediments - Wycoff/Eagle harbor superfund site. *Environmental Forensics*, 2:287–300, 2001.
- Totsche, K. U. *Co-Transport und Co-Sorption in Böden: Experimentelle Befunde-Modellentwicklung-Numerische Simulation*. Band 38 in Bayreuther Bodenkundliche Berichte. Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, 1995.
- Totsche, K. U. Reaktiver Stofftransport in Böden: Optimiertes Experimentdesign zur Prozessidentifikation, 1998. Habilitationsschrift, Universität Bayreuth. Zugleich Band 75 in Bayreuther Bodenkundliche Berichte, Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie der Univ. Bayreuth, 2001.
- Totsche, K. U., Kögel-Knabner, I., Haas, B., Geisen, S., und Scheibke, R. Preferential flow and aging of NAPL in the unsaturated soil zone of a hazardous waste site: Implications for contaminant transport. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 166:102–110, 2003.
- Villholth, K. G. Colloid characterization and colloidal phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in two creosote-contaminated aquifers in denmark. *Environmental Science & Technology*, 33:691–699, 1999.
- Vogt, C. *Über die Viskosität von Elektrolytlösungen unter Zusatz hydrotropher Stoffe*. Dissertation, Universität Bonn, 1983.
- Wehrer, M. und Totsche, K. U. Detection of non-equilibrium contaminant release in soil columns: Delineation of experimental conditions by numeric simulations. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 166:475–483, 2003.
- Weigand, H. *Dynamik polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in anthropogen überprägten Böden: Steuernde Prozesse und räumliche Variabilität*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2000.
- Weigand, H., Totsche, K. U., Mansfeldt, T., und Kögel-Knabner, I. Release and mobility of polycyclic aromatic hydrocarbons and iron-cyanide complexes in contaminated soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 164:643–649, 2001.
- Wilcke, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 163:229–248, 2000.

Danksagung

Ich danke meinem Betreuer PD Dr. Kai U. Totsche für Themenstellung und Betreuung sowie Prof. Dr. Bernd Huwe (Abteilung Bodenphysik, UBT) für Betreuung und Stellung eines Arbeitsplatzes.

Außerdem bedanke ich mich bei Prof. Dr. Wolfgang Zech (LS für Bodenkunde und Boden-geographie, UBT), Prof. Dr. Ingrid Kögel-Knabner (LS für Bodenkunde, TUM) sowie Prof. Dr. Stefan Peiffer (LS Hydrologie, UBT) für die Überlassung von Laborarbeitsplätzen und Nutzung von Meßgeräten.

Für gute Zusammenarbeit und Hilfe in kritischen Phasen danke ich Angelika Mergner, Markus Wehrer, Tanja Gonter, Jutta Eckert, Andre Wetzels, Heiko Minkmar und Bärbel Angres.

Ein dickes Lob verdient die Mechanikwerkstatt im Geogebäude, die innerhalb kürzester Zeit stets hervorragende Arbeit leistete. Auch der Glasbläserei danke ich für ihre präzisen Anfertigungen.

Für anregende Diskussionen, Korrekturlesen und Unterstützung bin ich Christina Mohr, Steffen Jann, Urte Lübcke, Andrea Schmitt, Andrea Kern und Markus Wehrer sehr dankbar.

Petra Schlegel danke ich für die Einführung in LaTeX und Hilfe beim Layout.

Für die kostenlose Überlassung von Glasrohren zur Fertigung von Glasgeräten bedanke ich mich bei Dr. Pfeiffer, Fa. Schott, Mitterteich.

Schließlich danke ich meinen Eltern für die Unterstützung und Hilfe in allen Lebenslagen.

Bestätigung

Hiermit bestätige ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter
Zuhilfenahme der angegebenen Hilfsmittel und Quellen erstellt habe.

Bayreuth, den 08. Februar 2004

Florian Storck